

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Jean-Louis COLAS

1^{re} THÈSE : RÉACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET LES OXYDES
DES MÉTAUX DES COLONNES IV, V ET VI A

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Avril 1970, devant la Commission d'Examen

MM. A. CHRÉTIEN..... Président

R. COLLONGUES...
J. LAMURE } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549901_0048

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Jean-Louis COLAS

1^{re} THÈSE : RÉACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET LES OXYDES
DES MÉTAUX DES COLONNES IV, V ET VI A

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Avril 1970, devant la Commission d'Examen

MM. A. CHRÉTIEN..... Président

R. COLLONGUES...
J. LAMURE } Examineurs

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Jean-Louis COLAS

1^{re} THÈSE : RÉACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET LES OXYDES
DES MÉTAUX DES COLONNES IV, V ET VI A

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 29 Avril 1970, devant la Commission d'Examen



Président : MM. A. CHRISTEN
Examinateurs : R. GOUDIER
J. LAMURE

C'est à Monsieur le Professeur Lamure que je dois d'avoir pu entreprendre ce travail. En m'accueillant au laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut Catholique, il ne s'est pas contenté de me donner la possibilité de travailler dans de bonnes conditions. Sa bienveillante sollicitude, ses encouragements constants et ses conseils judicieux m'ont permis de mener ce travail à bien.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Chrétien de l'intérêt qu'il n'a cessé de me porter et d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Notre respectueuse reconnaissance va également à Monsieur le Professeur Collongues qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

TABLE DES MATIERES

	pages
Introduction	1

PREMIERE PARTIE

Réactions entre le fluorure de calcium et les oxydes
de valence supérieure des colonnes IV A, V A et VI A
en présence de vapeur d'eau.

Généralités	5
Chapitre I Réactions entre le fluorure de calcium, la vapeur d'eau et les bioxydes de titane, de zirconium et de hafnium ...	10
Chapitre II Réactions entre le fluorure de calcium, la vapeur d'eau et les hémipentoxydes de vanadium, de niobium et de tantale	17
Chapitre III Réactions entre le fluorure de calcium, la vapeur d'eau et le sesquioxyde ou le trioxyde de chrome, ou les trioxydes de molybdène et de tungstène	23

Chapitre IV	Calculs thermodynamiques concernant les réactions étudiées aux chapitres précédents	29
Conclusions de la première partie		51

DEUXIEME PARTIE

Réactions entre le fluorure de calcium et les oxydes
des colonnes IV, V et VI A sous atmosphère d'argon.

Généralités	56
Chapitre I	Réactions avec l'oxyde de titane (IV) 59
Chapitre II	Réactions avec les oxydes de niobium et de tantale 64
Chapitre III	Réactions avec les oxydes de la colonne VI A 77
Conclusions de la deuxième partie 90	

TROISIEME PARTIE

Etude des combinaisons qui se forment avec la chaux
et le bioxyde de niobium ou le bioxyde de molybdène

	pages
Chapitre I Etude des combinaisons formées entre NbO ₂ et CaO	93
Chapitre II Etude des combinaisons formées entre MoO ₂ et CaO	103
Conclusion de la troisième partie	116
Résumé et conclusions	117
Bibliographie	121

INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail était d'étudier une méthode simple et rapide de dosage du fluor dans des produits complexes tels que les laitiers. L'évaluation du fluor dans des produits naturels ou industriels exige toujours sa séparation préalable. La rapidité du dosage étant un facteur primordial il nous a fallu écarter, parmi les procédés de séparation, la méthode de distillation de Willard et Winter (1). Une méthode de choix, digne d'intérêt et d'emploi général semblait être la séparation du fluor à l'état d'acide fluorhydrique par hydrolyse des fluorures à haute température. Déjà Frémy (2) en 1856 avait remarqué que lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur du spath-fluor chauffé au rouge on observe un dégagement d'acide fluorhydrique. En 1954 Wharf, Cline et Tevebaugh (3) en tenant compte de ces observations ont publié une méthode de dosage du fluor et ont proposé le terme "pyrohydrolyse" pour la définir. Leur idée fondamentale a été d'ajouter un oxyde, en l'occurrence U_3O_8 , au fluorure à doser pour accélérer la réaction. Par la suite plusieurs autres travaux visant à améliorer la méthode, en particulier par le choix d'autres oxydes, ont été effectués. Pratiquement l'usage de divers oxydes s'est circonscrit à l'emploi de l'oxyde d'uranium U_3O_8 (4), (5), de l'anhydride vanadique V_2O_5 (6) et de l'anhydride tungstique WO_3 (7).

Dans aucun de ces travaux on a étudié d'une manière systématique la "pyrohydrolyse". C'est pourquoi en vue de mettre cette méthode de dosage au point nous avons entrepris une étude générale de cette méthode, pour déterminer les conditions optimales de dégagement du fluor en tenant compte de la nature de l'oxyde ajouté. Nous nous sommes limité aux oxydes des colonnes IV A, V A et VI A qui constituent un ensemble homogène permettant d'avoir un éventail assez large d'oxydes dont V_2O_5 et WO_3 qui semblaient, à priori, les plus intéressants.

Pour ce travail nous avons utilisé le fluorure de calcium du fait que c'est un des fluorures les plus stables, que son point de fusion est élevé et que c'est un produit très employé dans l'industrie métallurgique.

Cet ensemble constitue la première partie.

Certains travaux récents sur les réactions entre les fluorures alcalins et l'anhydride tungstique ayant montré la possibilité de formation de composés oxyfluorés (9), nous avons été amené à étudier le comportement du fluorure de calcium en présence d'anhydride tungstique en atmosphère d'argon sec et désoxygéné. Les résultats inattendus obtenus nous ont incité à étendre ce travail à l'ensemble des oxydes des mêmes colonnes.

Cette étude fait l'objet de la seconde partie.

Enfin, pour tenter d'élucider certains résultats obtenus dans la seconde partie avec les oxydes de valence IV du niobium et du molybdène et devant le peu de travaux relatifs aux composés formés avec ces oxydes et la chaux

PREMIERE PARTIE

REACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET
LES OXYDES DE VALENCE SUPERIEURE DES COLONNES
IV A V A ET VI A EN PRESENCE DE VAPEUR D'EAU.

Cette première partie comprendra tout d'abord la description de l'appareillage utilisé et de la méthode expérimentale employée. Chaque chapitre sera consacré aux oxydes d'une même colonne. Enfin dans un dernier chapitre les résultats expérimentaux seront justifiés par des calculs thermodynamiques.

GENERALITES

Pour obtenir des résultats comparables entre eux les conditions opératoires devaient être parfaitement définies. Or, il y a plusieurs variables dans la réaction :

Fluorure de calcium + Vapeur d'eau + Oxyde.

- La température à laquelle s'effectue la réaction.
- La composition du mélange fluorure-oxyde.
- La pression partielle de la vapeur d'eau liée au débit du gaz qui l'entraîne.

L'étude de l'évolution de la réaction en fonction de la température fera l'objet des chapitres I, II et III.

Le rapport molaire $\text{CaF}_2/\text{Oxyde}$ a été choisi égal à 1/3. Nous justifierons ce choix à propos de l'oxyde de titane TiO_2 (cf. Chapitre I) et de l'oxyde de tungstène WO_3 (cf. Chapitre III).

Différents procédés ont été envisagés pour la production de la vapeur d'eau. Wharf et Coll. (3) ont employé un générateur de vapeur d'eau surchauffée par un four secondaire sans gaz entraîneur. Puis Powel et Menis (7) s'affranchirent du générateur de vapeur en faisant passer un courant d'oxygène dans un barboteur contenant de l'eau à la température ordinaire. Pour que la concentration en vapeur d'eau soit suffisante le débit d'oxygène devait être très rapide (80 à 120 litres/heures).

A priori, nous avons rejeté la solution du générateur de vapeur d'eau surchauffée d'emploi mal commode et de réglage délicat. Après différents essais conduits suivant la méthode de Powel et Menis nous nous sommes aperçu que du fait du gros débit d'oxygène il était très délicat d'arriver à récupérer tout le fluor par barbotage à la sortie du tube laboratoire. Nous avons donc pensé à choisir un moyen terme: chauffer l'eau du barboteur et réduire le débit d'oxygène. Des expériences systématiques ont conduit à adopter un débit d'oxygène de 20 litres par heure en chauffant l'eau à 90°. Dans ce cas la récupération du fluor est totale.

APPAREILLAGE

L'appareil représenté schématiquement sur la figure 1 permet de suivre une réaction de pyrohydrolyse à température constante en dosant en continu l'acide fluorhydrique dégagé.

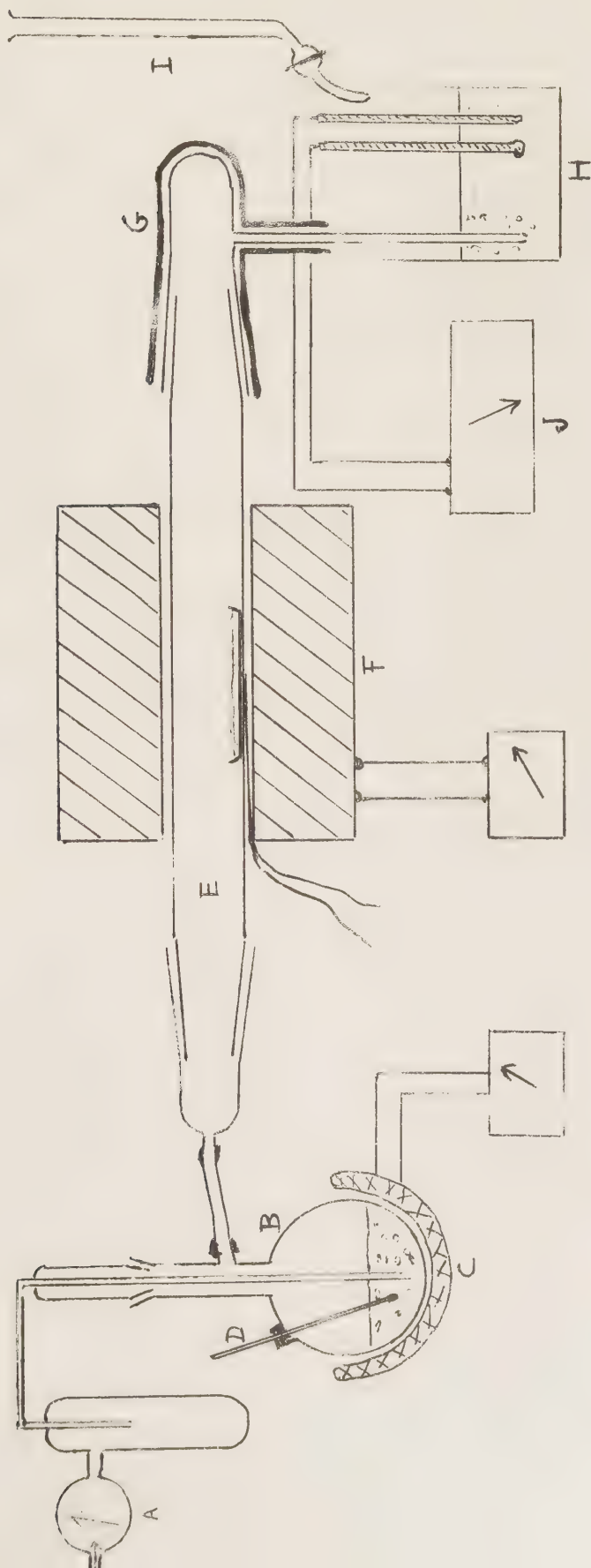
Cet appareil comprend quatre parties :

1°.- Le cylindre d'oxygène muni d'un détendeur à double détente est connecté à un débitmètre à bille (A) permettant d'ajuster avec précision le courant gazeux.

2°.- Le générateur de vapeur d'eau (B) constitué par un ballon de 250 cm³ à moitié rempli d'eau. Il est chauffé par un chauffe-ballon (C). La température de l'eau est contrôlée par un thermomètre (D).

3°.- Le tube laboratoire (E) en silice (longueur 50 cm, diamètre intérieur 23 mm) terminé à chaque extrémité par un rodage conique mâle. Ce tube est chauffé par un four (F) à enroulement de "Kanthal" stabilisé à température

Fig. 1.- Appareil de pyrohydrolyse.



choisie. A la sortie du tube laboratoire est connecté un rodage femelle (G) en quartz auquel est soudé à angle droit un tube de dégagement ayant un diamètre intérieur de 8 mm bouché à son extrémité inférieure par un pastille de "Téflon" percée de petits trous. Le rodage et une partie de ce tube sont calorifugés par une tresse en amiante. Ce tube plonge dans un bécher (H) de 250 cm³.

Nota.- L'ensemble tube laboratoire et four est légèrement incliné vers le ballon humidificateur pour que les condensations inévitables qui se produisent dans la canalisation de jonction retournent dans ce dernier.

4°.- L'appareil de titrage comprend une microburette (I) et un pH-mètre (J) muni d'une électrode de verre dite à "haute température" et d'une électrode à calomel saturée.

MARCHE D'UNE OPERATION

Le fluorure de calcium et l'oxyde ayant été pesés, on les broie intimement ensemble dans un mortier en agate. Le mélange est transvasé quantitativement dans une nacelle. Cette dernière peut être soit en platine, soit en alundum. Le platine est indispensable dans le cas de l'oxyde de vanadium qui diffuse fortement dans l'alundum. Dans tout les autres cas il est plus économique d'employer l'alundum qui résiste bien à la corrosion.

L'appareil étant en régime stable à la température désirée on place à la sortie le bécher de 250 cm³ rempli avec 150 cm³ d'eau, le tube de dégagement plongeant de 3 cm.

La microburette est remplie de soude N/10 et les électrodes sont immergées dans le liquide. On ajuste le pH à 7. On ajoute alors 1 cm³ de soude dans la solution; le pH s'élève jusqu'à 11. On déconnecte alors rapidement le rodage d'entrée du tube laboratoire et on introduit la nacelle au centre du four. On note le temps t au moment de l'introduction de la nacelle. Le pH de la solution commence à baisser par suite de la neutralisation de la soude par l'acide fluorhydrique dégagé. A un moment t_1 le pH passe à 7 et on note le temps puis simultanément on ajoute une nouvelle quantité de soude. Après un temps un temps t_2 le pH passe de nouveau à 7 et on renouvelle l'opération ainsi de suite jusqu'à la fin de la réaction.

On peut donc tracer point par point les courbes de dégagement de l'acide fluorhydrique en fonction du temps. Suivant la vitesse de réaction les additions de soude peuvent être plus ou moins importantes. On peut avoir alors le nombre voulu de points pour construire les courbes.

ETUDE PAR THERMOGRAVIMETRIE

Dans certains cas nous avons effectué quelques thermogravimétries dans l'air, l'humidité atmosphérique étant suffisante pour permettre à la réaction de se produire. Ces thermogrammes ont été faits avec une thermobalance type Chevenard à enregistrement photographique. La vitesse d'ascension était de 150° par heure.

ETUDE AUX RAYONS X

Le contrôle des produits de départ et l'identification des phases résultantes ont été faits par radiocristallographie en employant la méthode des poudres et le montage Seeman-Bohlin par transmission avec la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre.

CHAPITRE I

REACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM, LA VAPEUR D'EAU ET LES BIOXYDES DE TITANE, DE ZIRCONIUM ET DE HAFNIUM.

§1.- Préparation des oxydes.

1°.- Oxyde de titane.

L'oxyde de titane est préparé à partir du tétrachlorure TiCl_4 que l'on hydrolyse en refroidissant le mélange; quand l'hydrolyse est terminée on ajoute un peu d'ammoniaque. On fait bouillir pour faire flocculer le précipité; on le lave jusqu'à disparition des ions Cl^- et après filtration on le sèche à 110° . La masse est alors broyée et calcinée à 1000° (10).

Le diagramme de rayons X du produit est conforme à celui donné par Swanson et Tatge (11) pour la forme rutile.

2°.- Oxyde de zirconium.

On part du tétrachlorure que l'on hydrolyse :



On obtient ainsi le chlorure de zirconyle que l'on purifie par cristallisation fractionnée. Ce sel calciné vers 1000° donne ZrO_2 très pur (12). La zircone obtenue est monoclinique (13).

3°.- Oxyde de hafnium.

Nous avons utilisé de l'oxyde de hafnium du commerce de deux provenances différentes, d'une part un oxyde donné pour 99,5% de HfO_2 très légèrement coloré en marron et d'autre part un produit parfaitement blanc certifié à 99,7%. Les résultats obtenus avec les deux oxydes sont d'ailleurs identiques. Ils ont été calcinés au préalable à 1000°. Les diagrammes de rayons X montrent la forme monoclinique isomorphe de ZrO_2 (14).

§2.- Etude de la réaction $\text{CaF}_2 + \text{Oxyde} + \text{H}_2\text{O}$ à différentes températures.

1°.- Oxyde de titane.

La figure 2 montre le réseau de courbes isothermes établies avec l'oxyde de titane aux températures de 925, 960, 1000, 1045 et 1130°C. La composition du mélange, exprimée en moles, d'oxyde de titane et de fluorure de calcium était $\text{CaF}_2/\text{TiO}_2 = 1/3$.

La vitesse de réaction à une température donnée est influencée par la composition du mélange initial comme on le voit sur la figure 3. Celle-ci représente les courbes obtenues à 1000° avec des rapports $\text{CaF}_2/\text{TiO}_2$ différents.

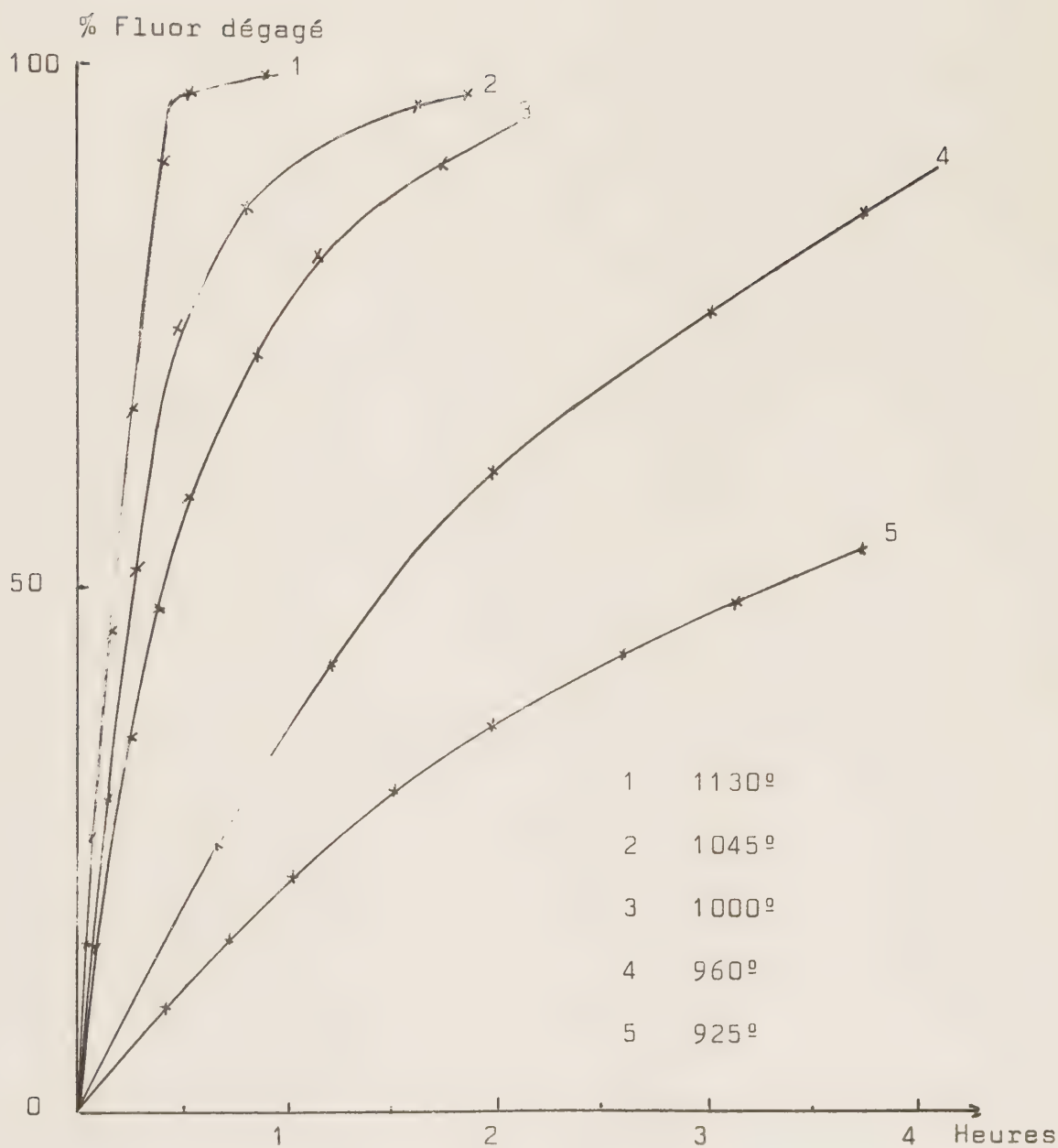


Fig. 2 - Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{TiO}_2$.

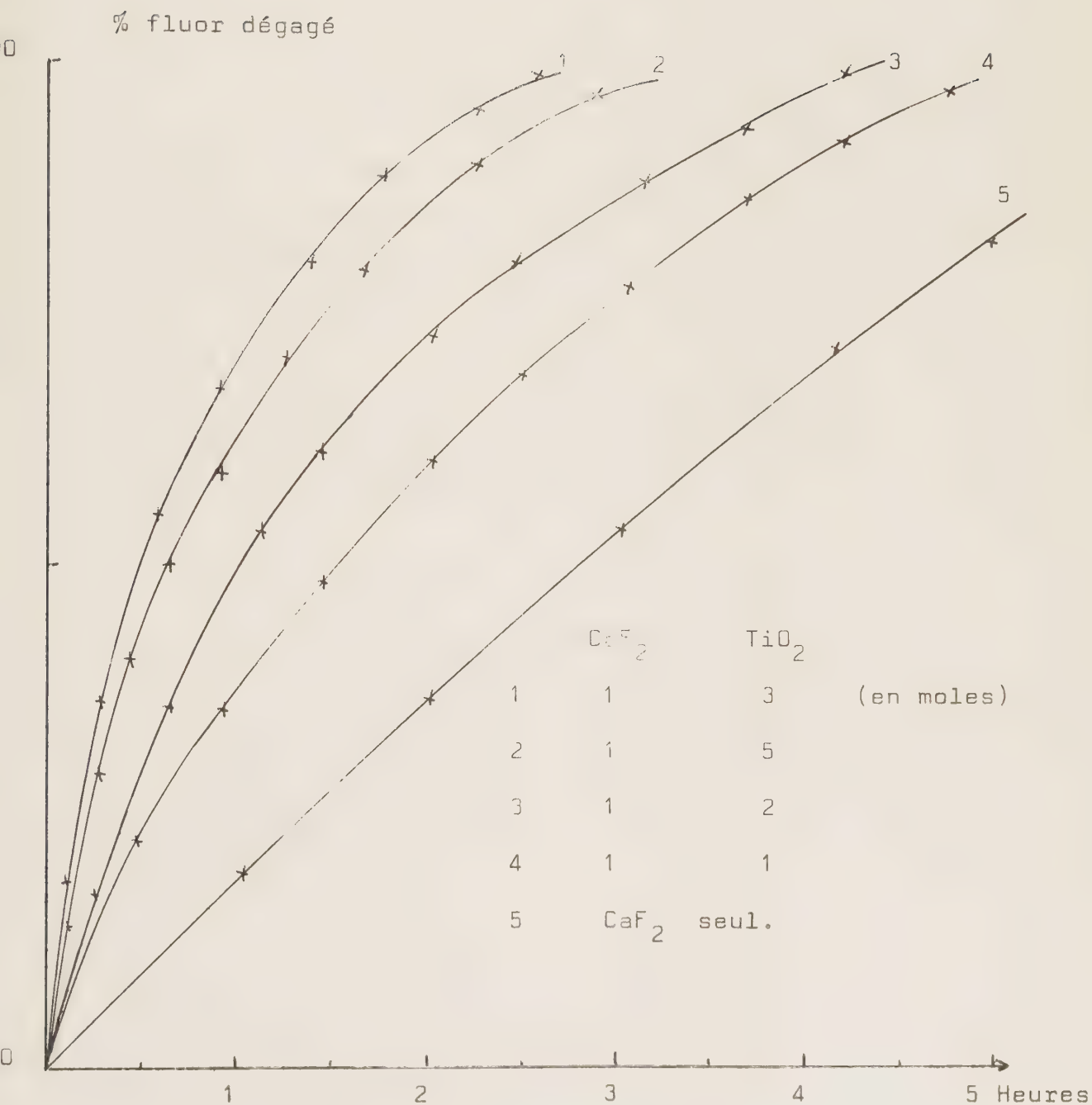


Fig. 3.- Influence de la composition du mélange sur la vitesse de dégagement du fluor à $t = 1000^\circ$.

On constate que la plus grande vitesse est obtenue pour le rapport 1/3, c'est la raison pour laquelle ce rapport a été retenu pour toutes les expériences.

Il est logique de penser que lorsque le rapport est plus élevé le contact entre les deux phases solides est insuffisant; lorsqu'il est plus petit la réaction solide-gaz dans les couches profondes est lente. Cette constatation est valable pour tous les oxydes examinés. On le confirmera encore à propos de l'oxyde de tungstène (Cf. Chapitre III).

Le diagramme de rayons X du résidu de la réaction montre d'une part les raies de l'oxyde de titane en excès et d'autre part celles du titanate de calcium CaTiO_3 qui se forme (15), (16):



2°.- Oxydes de zirconium et de hafnium.

Le comportement de ces deux oxydes est comparable à celui de l'oxyde de titane. Les figures 4 et 5 représentent respectivement les courbes isothermes relatives à la réaction avec ZrO_2 et avec HfO_2 .

On constate qu'à l'intérieur des colonnes V A et VI A la vitesse de réaction décroît lorsqu'on passe de l'oxyde du métal situé sur la première ligne de la classification à celui du métal situé sur la dernière. Or, en comparant les deux figures 4 et 5 on remarque que HfO_2 réagit plus rapidement que ZrO_2 . Par thermogravimétrie dans l'air en ascension

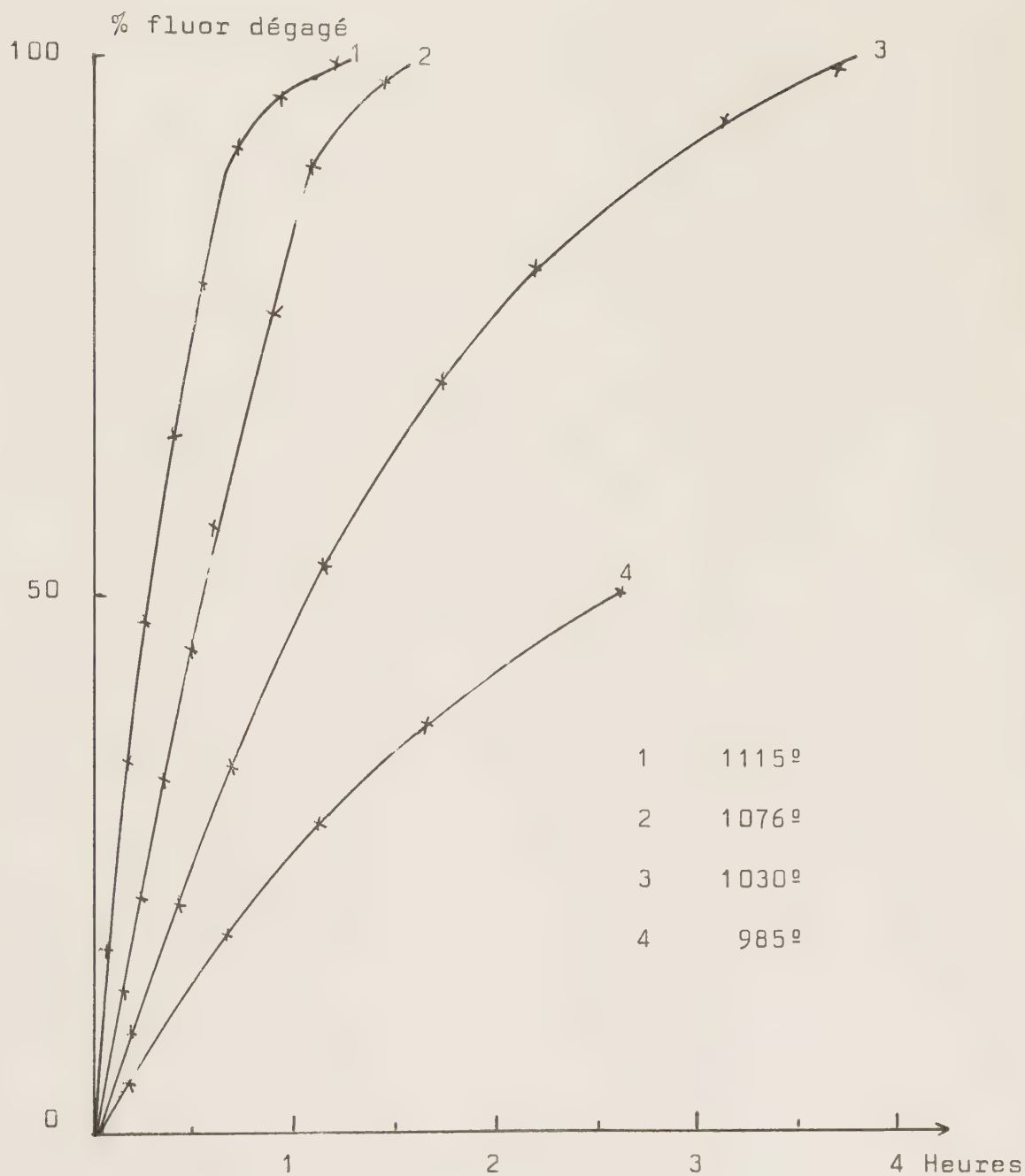


Fig. 4.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{ZrO}_2$.

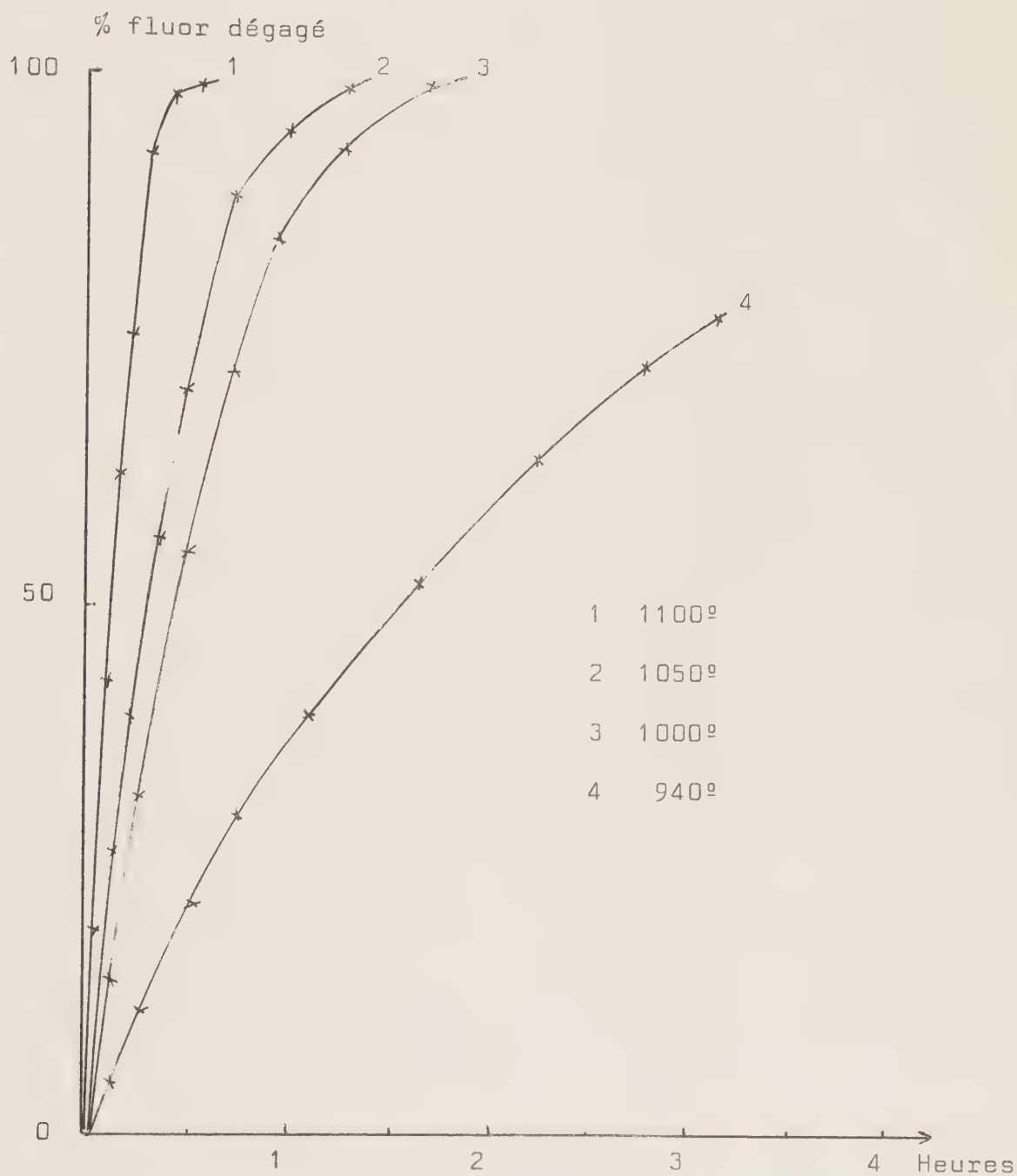


Fig. 5.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{HfO}_2$.

linéaire (Fig. 6) on voit que les réactions débutent à peu près à la même température (800°) mais que la vitesse est plus grande avec HfO_2 . Récemment Rutman et Coll. (17) ont fait une constatation analogue. Ils notent que les réactions de formation de CaZrO_3 ou CaHfO_3 à partir de ZrO_2 ou HfO_2 et de CaO commencent vers 780-800° dans les deux cas, mais qu'elles sont complètement terminées à 1300° avec ZrO_2 et à 1150° avec HfO_2 .

L'examen aux rayons X des produits des réactions montre la formation du zirconate ou du hafnate de calcium, mais on remarque aussi sur le diagramme les raies correspondantes aux solutions solides, type fluorine, de CaO avec ZrO_2 ou HfO_2 (Tableaux I et II). On sait que le paramètre de ces solutions solides croît à mesure que le pourcentage de CaO augmente jusqu'à une limite qui correspond à la saturation (20% de CaO). Les paramètres calculés à partir de nos mesures correspondent à ceux donnés par Hund (18) pour la solution dans ZrO_2 ($a = 5,124 \text{ \AA}$) et par Curtiss et Coll. (19) pour la solution dans HfO_2 ($a = 5,098 \text{ \AA}$), celles-ci étant saturées. Avec l'oxyde de hafnium il doit se former aussi une petite quantité du composé CaHf_4O_9 mis en évidence par Delamarre et Perez y Jorba (20), les deux raies les plus intenses qui appartiennent à ce composé apparaissant sur le diagramme (Tableau II).

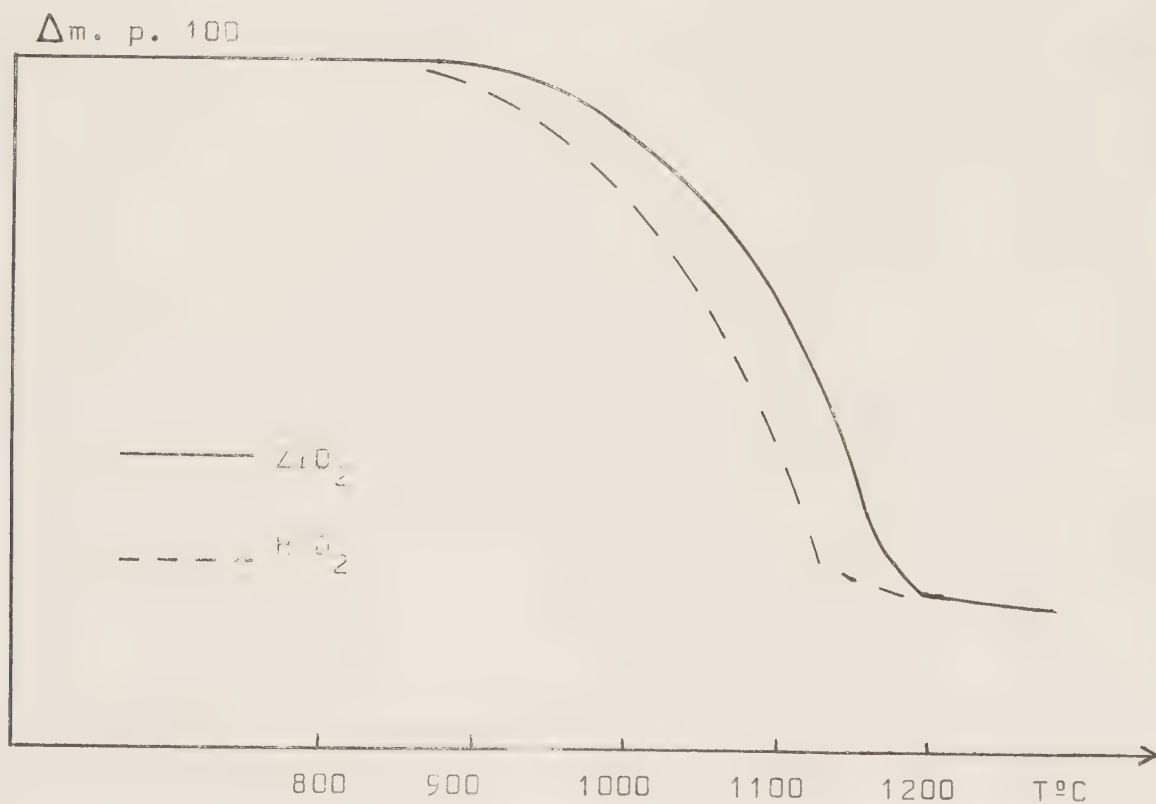


Fig. 6.- Thermogrammes dans l'air en ascension linéaire de 150° par heure de mélanges de $CaF_2 + 3 ZrO_2$ ou de $CaF_2 + 3 HfO_2$.

TABLEAU I

d obs.	ZrO_2		$CaZrO_3$		Solution solide	
	hkl	d	hkl	d	hkl	d
5,04	100	5,036				
4,016			002	4,01		
3,690	011	3,690				
3,632	110	3,630				
3,590			020	3,58		
3,157	11 $\bar{1}$	3,157				
2,960					111	2,958
2,874			112	2,87		
2,835	111	2,834				
2,800			120	2,79		
2,625	002	2,61				
2,594	020	2,598				
2,565					200	2,562

TABLEAU II

d obs.	HfO ₂		CaHfO ₃		Solution solide		CaHf ₄ O ₉	
	hkl	d	hkl	d	hkl	d	hkl	d
5,075	100	5,07						
4,000			110	3,991				
3,678	011	3,66						
3,617	110	3,61						
3,146	111	3,15						
2,970							214	2,976
2,945					111	2,943		
2,865			112	2,866				
2,824	111	2,82						
2,785			200	2,783				
2,584	002	2,59						
2,562							224	2,568
2,546					200	2,549		
2,525	200	2,52						

Note.- Oxyde de thorium.

La thorine cubique (21) de pureté nucléaire a été employée.

L'oxyde de thorium ne réagit pas dans ces conditions. Les courbes de pyrohydrolyse sont identiques à celles qu'on obtient avec CaF_2 seul. Il n'y a aucun indice de la formation du composé CaThO_3 signalé par Naray et Szabo (22).

CHAPITRE II

REACTION ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM, LA VAPEUR
D'EAU ET LES HEMIPENTOXYDES DE VANADIUM,
DE NIOBIUM ET DE TANTALE.

La pureté des oxydes employés était comprise entre 99,5 et 99,7%. Le spectre de rayons X de l'oxyde de vanadium est conforme à celui donné par le National Bureau of Standards (23). L'oxyde de niobium calciné au préalable à 1100° dans l'air se présente sous la forme H de Brauer (26) ou $Nb_2O_5 \alpha$ selon la terminologie de Moser (24) et Terao (25). L'oxyde de tantale calciné aussi à 1100° est sous la forme $Ta_2O_5 \beta$ (24), (27), (28).

§1.- Oxyde de vanadium.

Le point de fusion peu élevé de l'oxyde de vanadium 670° (29) ou 690° (30) a obligé à opérer dans une nacelle en platine.

On constate en observant la figure 7 que l'anhydride vanadique commence à réagir en phase solide avec CaF_2 peu avant son point de fusion. Au-dessus la vitesse de réaction

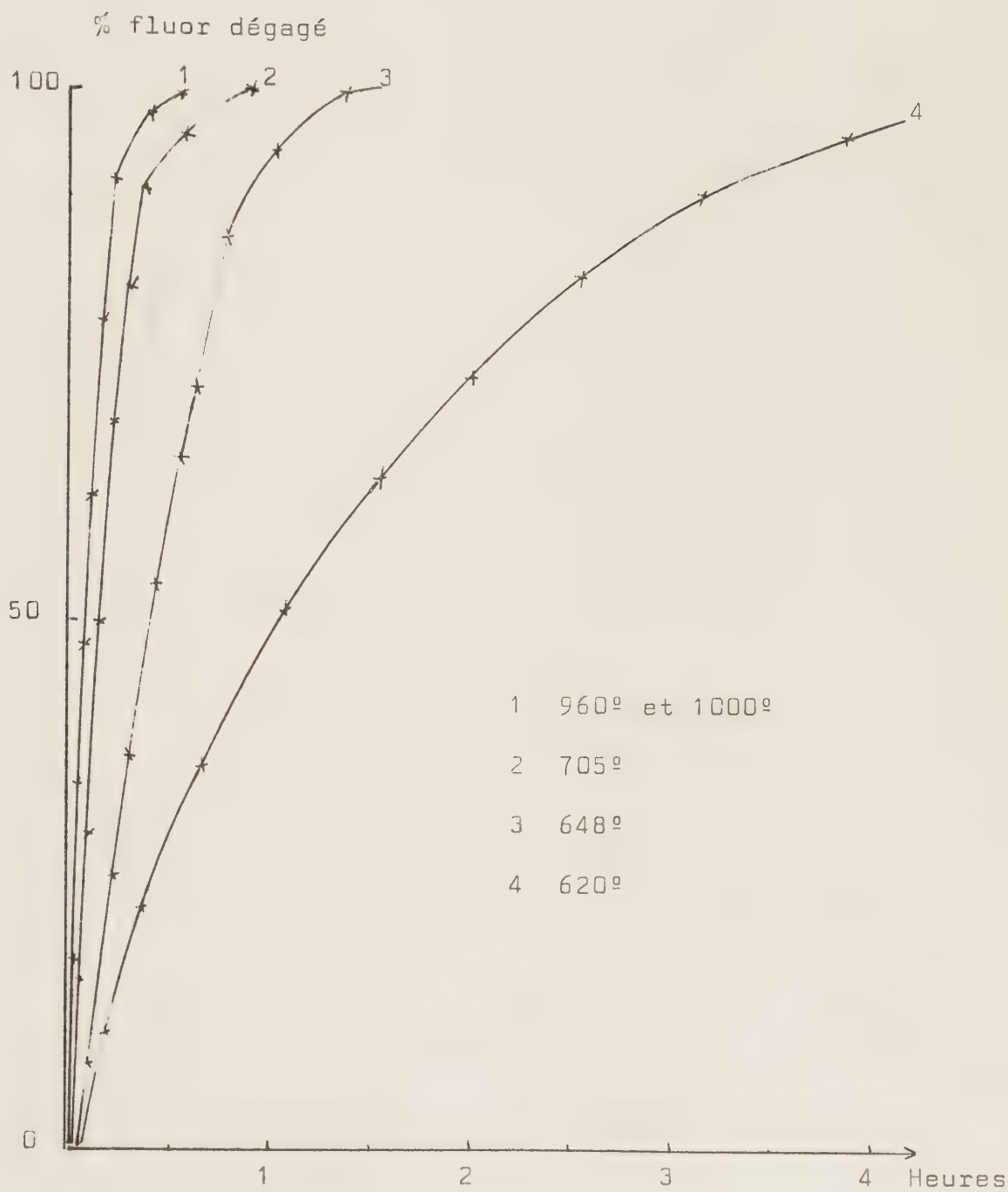


Fig. 7.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{V}_2\text{O}_5$.

croît brusquement mais elle augmente peu entre 800 et 1000°. Il se forme les vanadates de calcium CaV_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, la proportion de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ dans le résidu devenant plus importante lorsque la température s'élève.

Nous n'avons pas trouvé de données cristallographiques sur ces composés.

§2.- Oxydes de niobium et de tantale.

Les figures 8 et 9 montrent que le comportement de ces deux oxydes est peu différent. Cependant à une même température l'oxyde de niobium réagit un peu plus vite que l'oxyde de tantale. L'examen aux rayons X des produits des réactions montre que celles-ci sont compliquées par le fait qu'il existe plusieurs niobates et tantalates de calcium.

1°.- Réactions avec Nb_2O_5 .

Les seuls travaux récents existant sur les niobates de calcium sont dûs à Rowland et Coll. (31), Ibrahim et Coll. (32) et Jongejan (33). Ils mettent en évidence les niobates CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Les deux derniers étant polymorphes.

Sur le tableau III on voit que l'on obtient en plus de Nb_2O_5 en excès un mélange des trois niobates. Le niobate $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ est certainement en petite quantité et sous la forme orthorhombique (32). Il est curieux de constater qu'un excès de Nb_2O_5 n'empêche pas la formation des niobates plus riches en chaux.

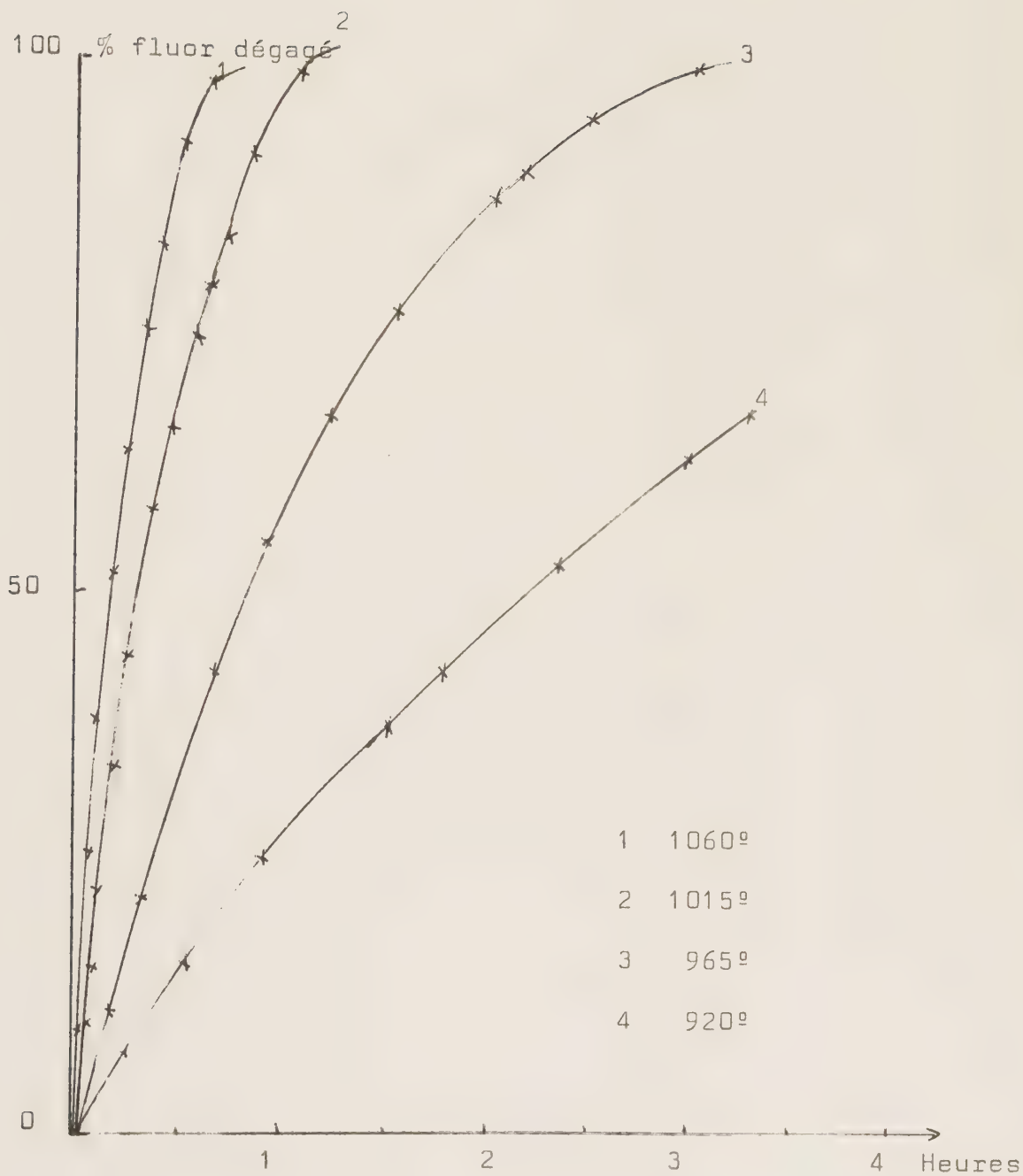


Fig. 8 .- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{Nb}_2\text{O}_5$.

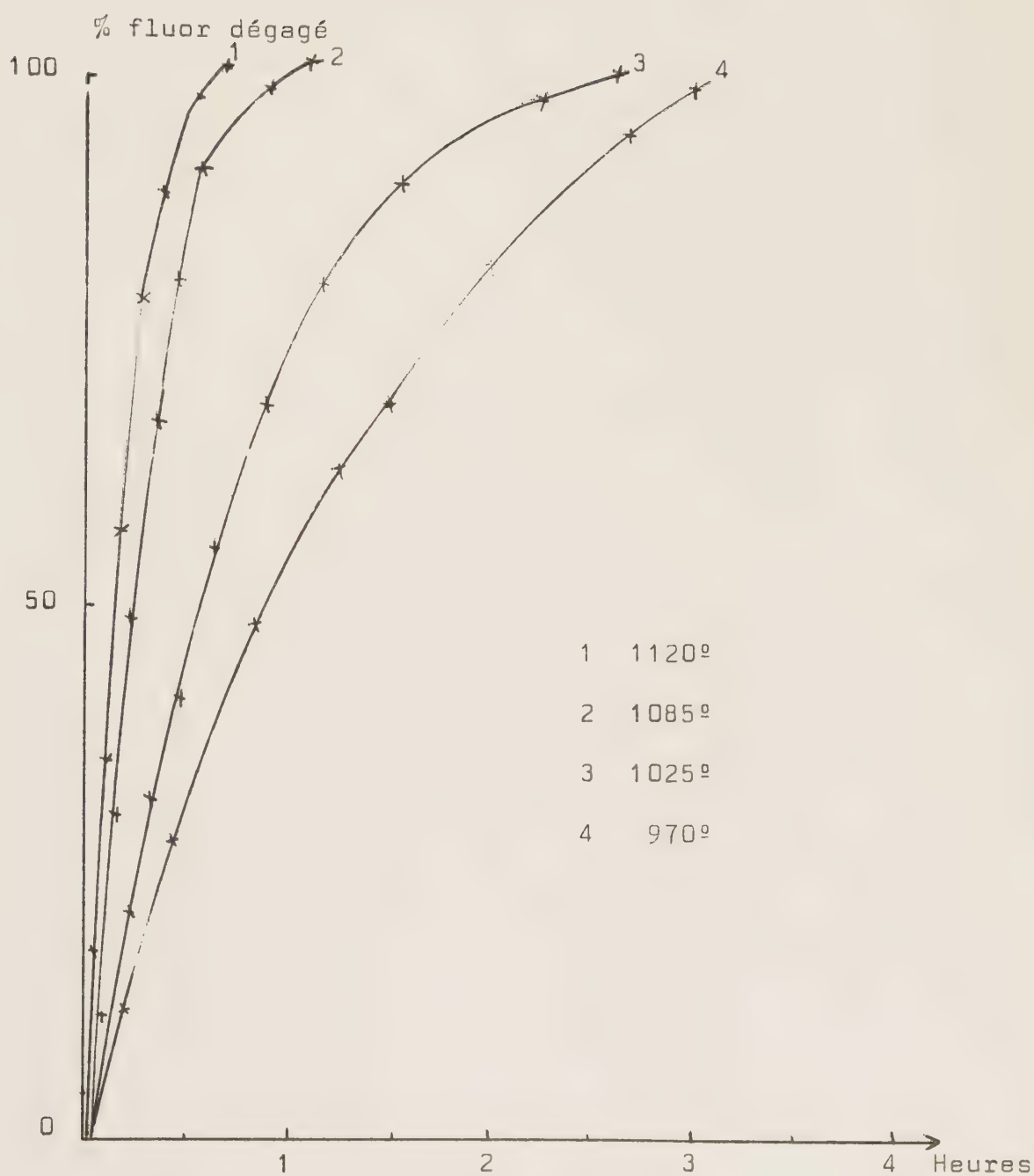
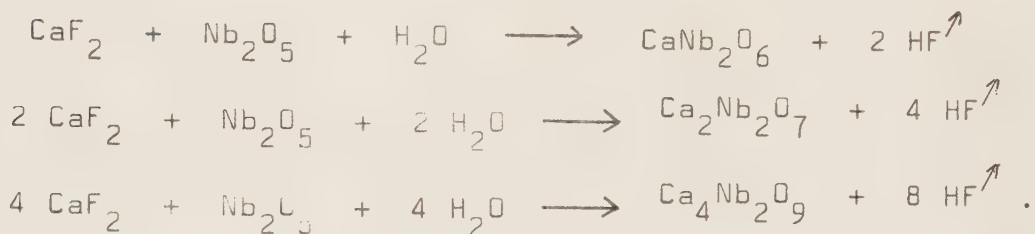


Fig. 9.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{Ta}_2\text{O}_5$.

TABLEAU III

d obs.	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \alpha$		CaNb_2O_6		$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$		$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	
	hkl	d	hkl	d	hkl	d	hkl	d
13,25					100	13,22		
7,48			020	7,47				
5,14	40 $\bar{1}$	5,13						
4,23					210	4,23		
3,999							600	3,99
3,810					002	3,81		
3,761			111	3,75				
3,743	40 $\bar{5}$	3,744						
3,639	105	3,642						
3,491	21 $\bar{2}$	3,488						
3,442					310	3,439		
3,359	005	3,354						
3,303					400	3,305		
3,121					20 $\bar{3}$	3,115		
3,058			131	3,051				
2,965					21 $\bar{2}$	2,970		
2,870			200	2,865				
2,833	51 $\bar{2}$	2,834			410	2,833		
2,820	70 $\bar{1}$	2,827					822	2,820
2,773	51 $\bar{1}$	2,773						
2,748					020	2,749		
2,705	21 $\bar{5}$	2,705			212	2,706		
2,609			002	2,612				
2,540	10 $\bar{7}$	2,544						
2,515			201	2,512				
2,492			060	2,490				

Les différentes réactions s'écrivent donc :



2°.- Réactions avec Ta₂O₅.

Les tantalates de calcium ont fait l'objet de plus d'études que les niobates, mais l'existence des tantalates riches en chaux ainsi que le tracé complet du système Ta₂O₅-CaO viennent seulement d'être publiés par Reeve (34).

Il existe les tantalates de formules suivantes : CaTa₄O₁₁ mis en évidence par Gasperin (35), CaTa₂O₆ (36) et (37) qui est polymorphe (38), Ca₂Ta₂O₇ (36), Ca₄Ta₂O₉ et Ca₅Ta₂O₁₀ (34). Le tantalate Ca₃Ta₂O₈ bien que signalé une fois par Brauns (39) ne semble pas exister.

Le tableau IV montre la formation de CaTa₄O₁₁ et de CaTa₂O₆ (orthorhombique). La présence de CaTa₂O₇ n'est pas certaine : le petit nombre de raies appartenant à ce corps qui est cubique interfèrent soit avec des raies de Ta₂O₅ β soit avec celles de CaTa₄O₁₁.

Les réactions s'écrivent :

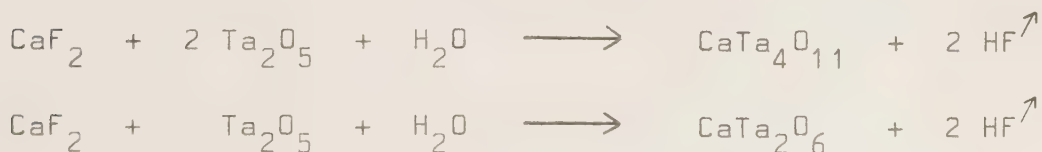
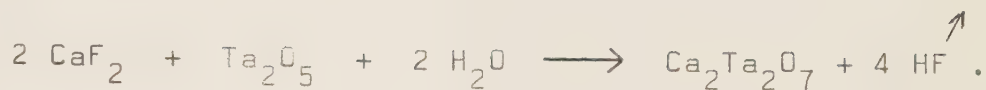


TABLEAU IV

d obs.	$Ta_2O_5 \beta$		$CaTa_4O_{11}$		$CaTa_2O_6$		$Ca_2Ta_2O_7$	
	h	k l d	h	k l	h	k l d	h	k l d
6,17			002	6,15			111	6,20
5,39			100	5,40				
4,93			101	4,92				
4,84					101	4,83		
4,038			102	4,04	111	4,07		
3,902	0	01 3,89						
3,845					201	3,86		
3,746					020	3,75		
3,153	1120	3,15					311	3,14
3,102	2	00 3,09			220	3,11		
3,072			004	3,06				
3,042					301	3,04		
3,012			111	3,00				
2,961					121	2,965		
2,770					400	2,769		
2,693					002	2,691		
2,471			202	2,47				
2,452	1121	2,45						
2,423	2	01 2,42						
2,362					321	2,364		

et peut-être :



Dans les deux cas précédents nous n'avons pas étudié l'importance d'une réaction par rapport à une autre, importance qui doit certainement dépendre du rapport CaF_2 /oxyde et de la température. Une telle étude est impossible par la méthode analytique : nous ne connaissons pas le moyen de séparer et de doser un mélange de plusieurs niobates ou tantalates. Un calcul thermodynamique, tel que nous en effectuerons au chapitre IV, de l'enthalpie libre des réactions permettrait d'en avoir une idée : malheureusement le manque de données thermochimiques sur ces corps nous a privé aussi de ce moyen.

CHAPITRE III

REACTION ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM, LA VAPEUR
D'EAU ET LE SESQUIOXYDE OU LE TRIOXYDE DE CHROME,
OU LES TRIOXYDES DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE.

Parmi tous les oxydes que nous avons étudiés, l'anhydride chromique CrO_3 est le seul oxyde de valence supérieure à ne pas être stable à température élevée. Son point de fusion très bas (198°) et sa grande hygroscopicité ne le rendaient pas apte à rentrer dans le cadre de notre étude. C'est pourquoi, par exception nous avons examiné aussi le comportement de l'oxyde de valence III ce dernier étant le seul oxyde de chrome stable au-dessus de 400° dans les conditions où nous opérons.

Les oxydes utilisés sont des produits commerciaux de pureté analytique. Les diagrammes de rayons X de ces oxydes sont conformes à ceux donnés respectivement pour CrO_3 par Byström et Whilhelmi (40), pour Cr_2O_3 par Swanson (41), pour MoO_3 par Magneli et Coll. (42) et pour WO_3 par Magneli (43)

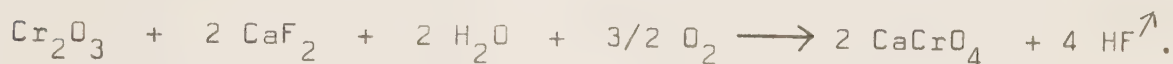
§1.- Réactions avec CrO_3 et Cr_2O_3 .

L'anhydride chromique ne réagit pas avec le fluorure de calcium à basse température (en dessous de 198°). Comme au-dessus de son point de fusion il commence à se décomposer nous n'avons pas poursuivi les essais.

Par contre il est intéressant de constater que le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 qui n'a pourtant pas un caractère acide peut réagir avec CaF_2 . La figure 10 montre les résultats obtenus. Aux températures auxquelles se fait la réaction ($1000-1100^\circ$) nous pouvions espérer observer la formation de chromite de calcium selon la réaction :



Or, l'examen aux rayons X du résidu montre exclusivement la présence de chromate de calcium (44). Il faut donc admettre en plus de la réaction normale qu'il y a une oxydation du mélange par l'oxygène qui entraîne la vapeur d'eau. Il faut donc écrire la réaction :



§2.- Réactions avec MoO_3 et WO_3 .

Ces deux oxydes ont un comportement identique et réagissent facilement à température relativement basse. L'inconvénient de l'anhydride molybdique est qu'il commence à se volatiliser dès 700° (45). Par contre, l'anhydride tungstique dont l'usage a été préconisé par Powel et Menis (7) ne commence à perdre du poids que vers 900° . Nous même

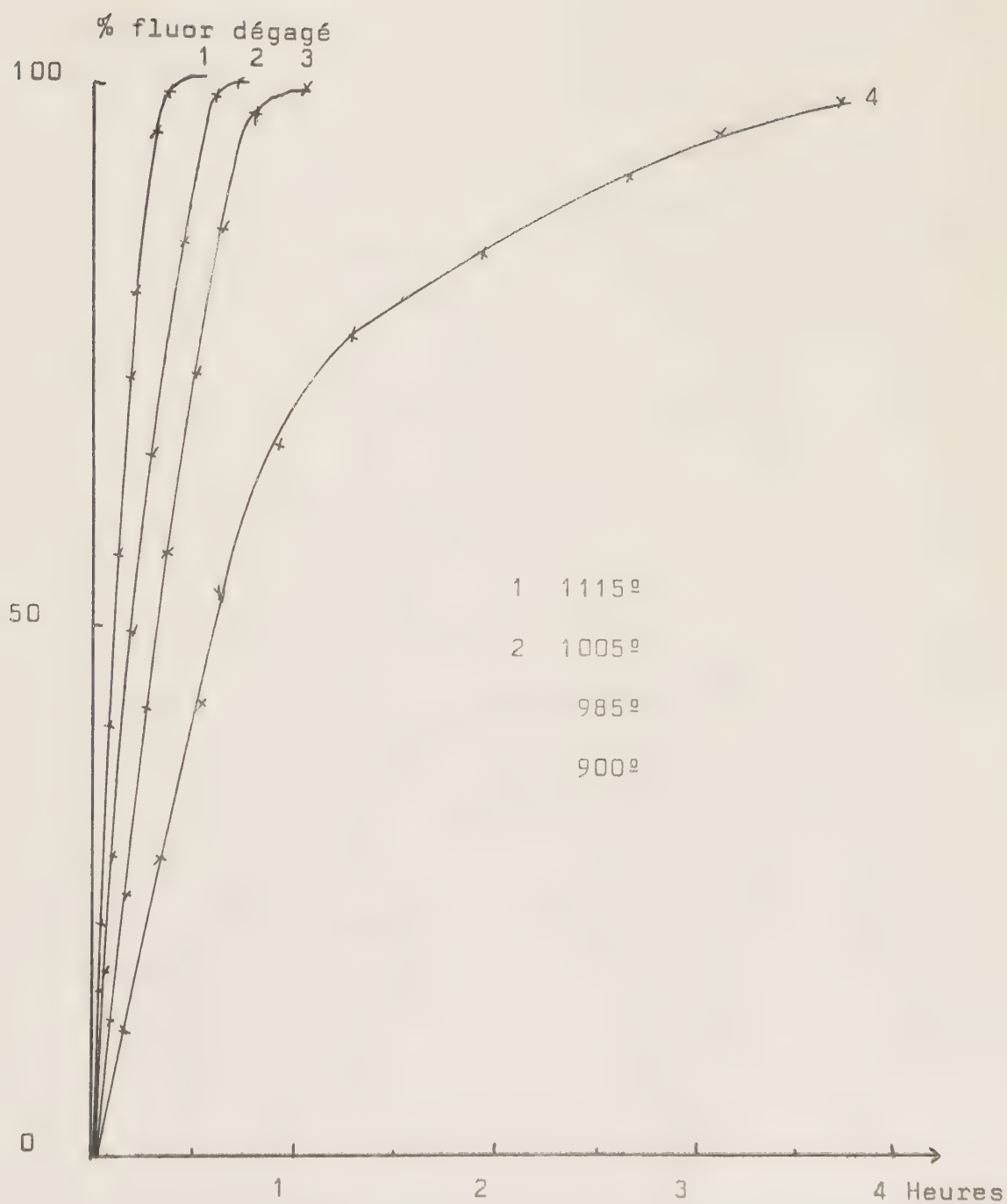


Fig. 10.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{Cr}_2\text{O}_3$.

l'avons employé au cours de nombreux dosages de fluor dans divers produits : c'est pourquoi nous avons étudié plus particulièrement son comportement.

1°.- Anhydride molybdique.

Les résultats consignés sur la figure 11 montrent que dès 650° la réaction est complète en moins de 30 minutes. Il se forme du molybdate de calcium (46):



2°.- Anhydride tungstique.

a) Etude thermogravimétrique.

La figure 12 représente une courbe d'analyse thermogravimétrique effectuée à l'air libre d'un mélange de 0,2 g de fluorure de calcium avec 1 g d'anhydride tungstique en régime d'ascension linéaire de 150° par heure.

On remarque que la réaction débute déjà vers 200° et que l'humidité contenue dans l'atmosphère est suffisante pour permettre la pyrohydrolyse.

La perte de masse mesurée sur la courbe correspond à la réaction :



Le tungstate de calcium formé est identifié par son diagramme de rayons X (46).

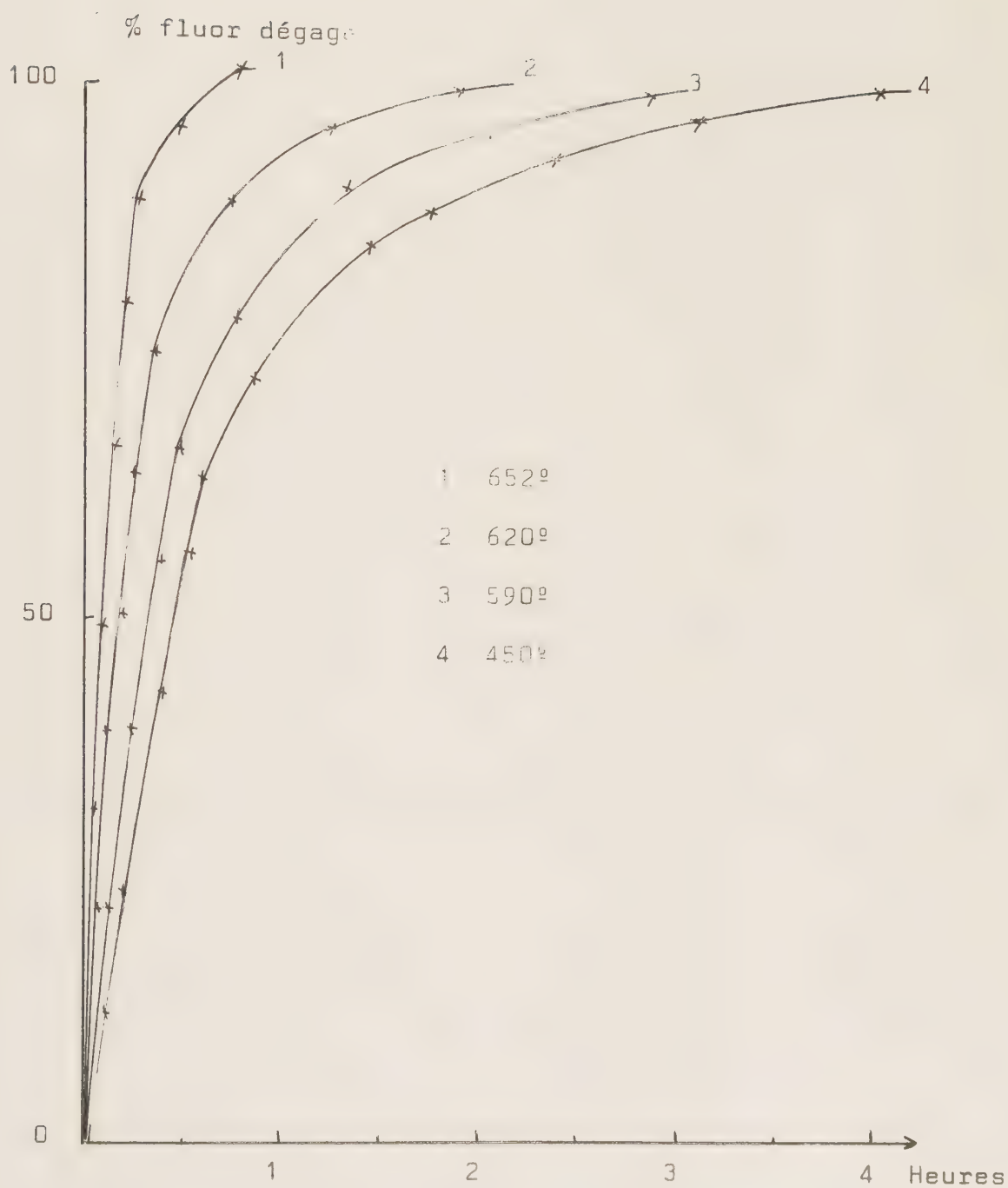


Fig. 11.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{MoO}_3$.

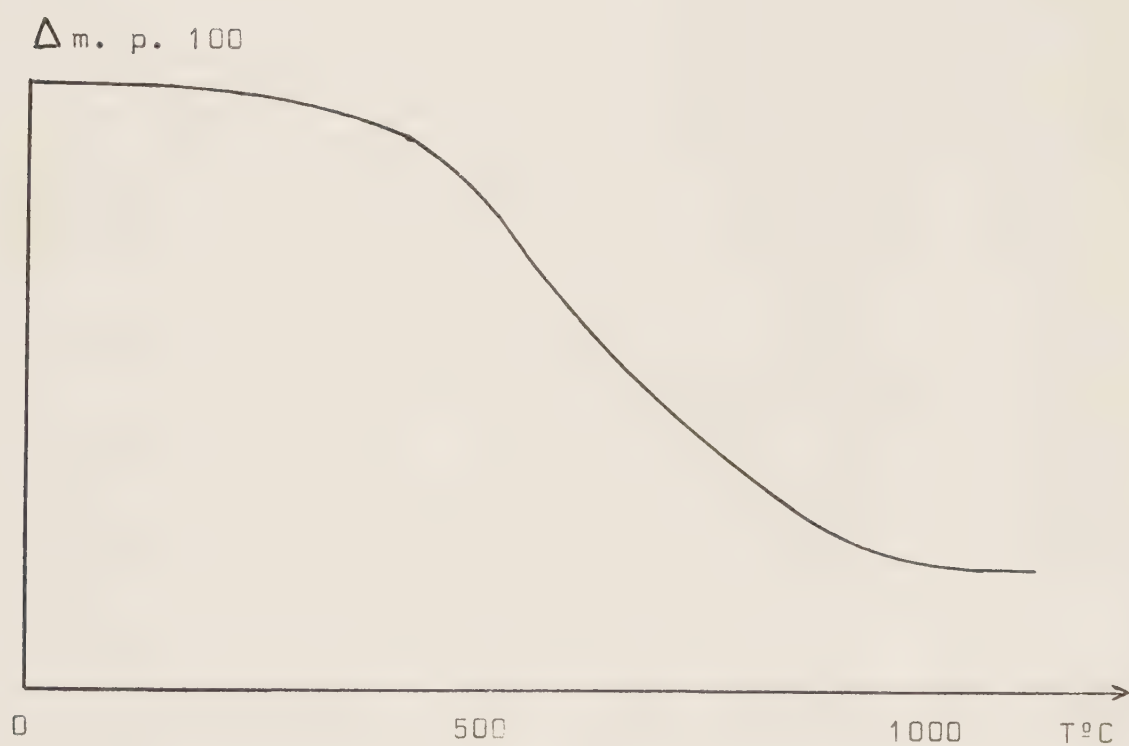


Fig. 12.- Thermogramme deans l'air en ascension linéaire de 150° par heure d'un mélange de 0,2 g de CaF_2 et de 1 g de WO_3 .

b) Etude de la réaction à températures constantes.

La figure 13 montre un réseau de courbes isothermes tracées point par point par dosage de l'acide fluorhydrique libéré. La température de 825° préconisée par Powel et Menis (7) pour obtenir le dégagement de tout le fluor en moins de 30 minutes semble un peu trop basse. On voit sur la figure que ce délai est respecté pour une température de 950°. En pratique nous opérons à 1000°. Il faut signaler que quelques produits naturels, en particulier certains échantillons de fluorine, exigent une température plus élevée de l'ordre de 1100°.

c) Influence de la composition du mélange.

La composition du mélange influe sur la vitesse de dégagement du fluor. La figure 14 montre pour une température de 785° les différentes courbes obtenues pour des rapports molaires CaF_2/WO_3 respectivement égaux à 1/1, 1/2, 1/3 et 1/5.

La vitesse de réaction passe par un maximum pour un rapport égal à 1/3. Cette valeur déjà trouvée dans le cas de l'oxyde de titane semble donc optimale pour ce type de réaction.

d) Réaction dans l'oxygène sec.

L'appareil de la figure 1 décrit précédemment a servi pour cette étude après remplacement du générateur de vapeur d'eau par des colonnes remplies d'anhydride phosphorique d'une longueur totale de 2,50 mètres.

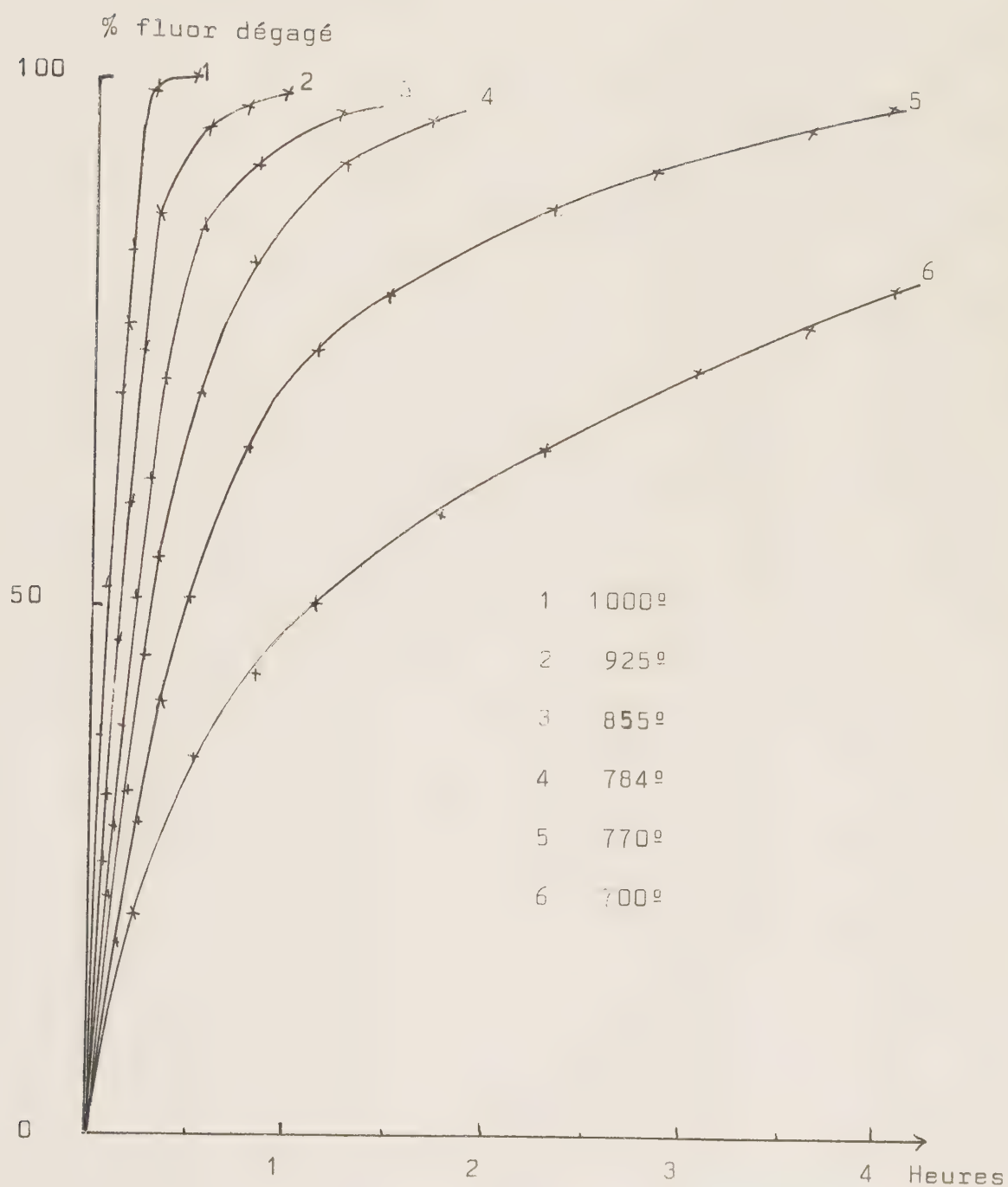


Fig. 13.- Pyrohydrolyse de mélanges $\text{CaF}_2 + 3 \text{WO}_3$.

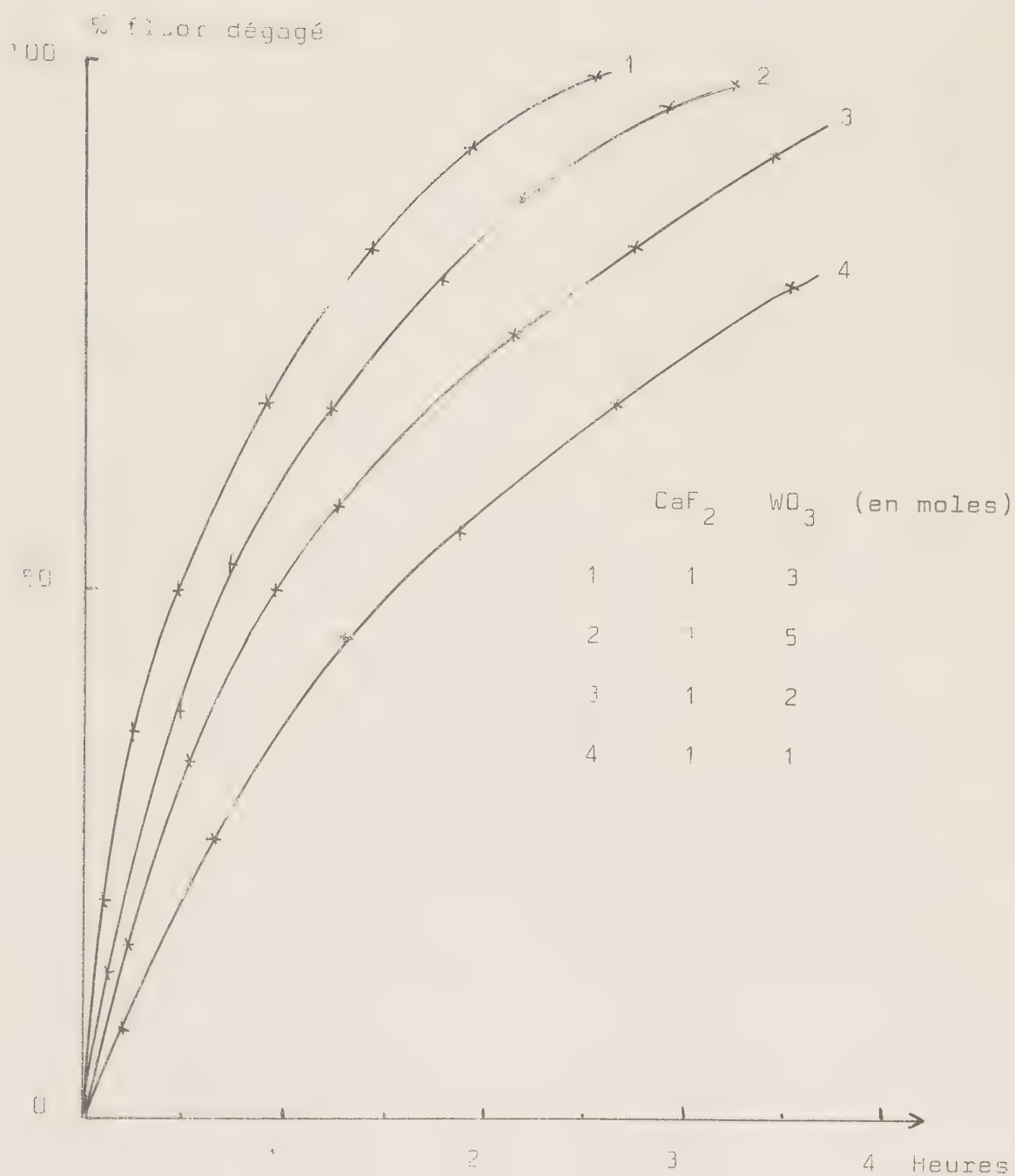


Fig. 14.~ Influence de la composition du mélange $\text{CaF}_2 + \text{WO}_3$ sur la vitesse de réaction à 785°.

La réaction s'effectue même en absence d'eau comme le montre le réseau de courbes de la figure 15, mais elle est environ trois fois plus lente. Dans ce cas le fluor est libéré à l'état élémentaire.



Le départ de fluor est prouvé de manière directe par l'attaque rapide du platine qui reste inaltéré en présence d'acide fluorhydrique.

D'une manière indirecte on peut le montrer en comparant deux courbes de titrage en continu obtenues à la même température avec des mélanges de même composition, mais dans un cas en présence de vapeur d'eau et dans l'autre avec de l'oxygène sec. On remarque qu'à la fin de la réaction quand on opère avec l'oxygène sec on ne dose que les 2/3 du fluor dosé par pyrohydrolyse (Fig. 16). Ceci n'est pas dû à une réaction incomplète : le résidu obtenu en fin de réaction avec de l'oxygène sec ne contient plus de fluorure de calcium, ce qui a été vérifié d'une part par radiocristallographie et d'autre part en soumettant ce résidu à une pyrohydrolyse : aucun dégagement d'acide fluorhydrique n'est constaté.

On peut interpréter cela en admettant que le fluor libéré attaque immédiatement le tube laboratoire qui est en silice :



réaction qui est déjà totale à 250° (47).

Le tétrafluorure de silicium formé est rapidement

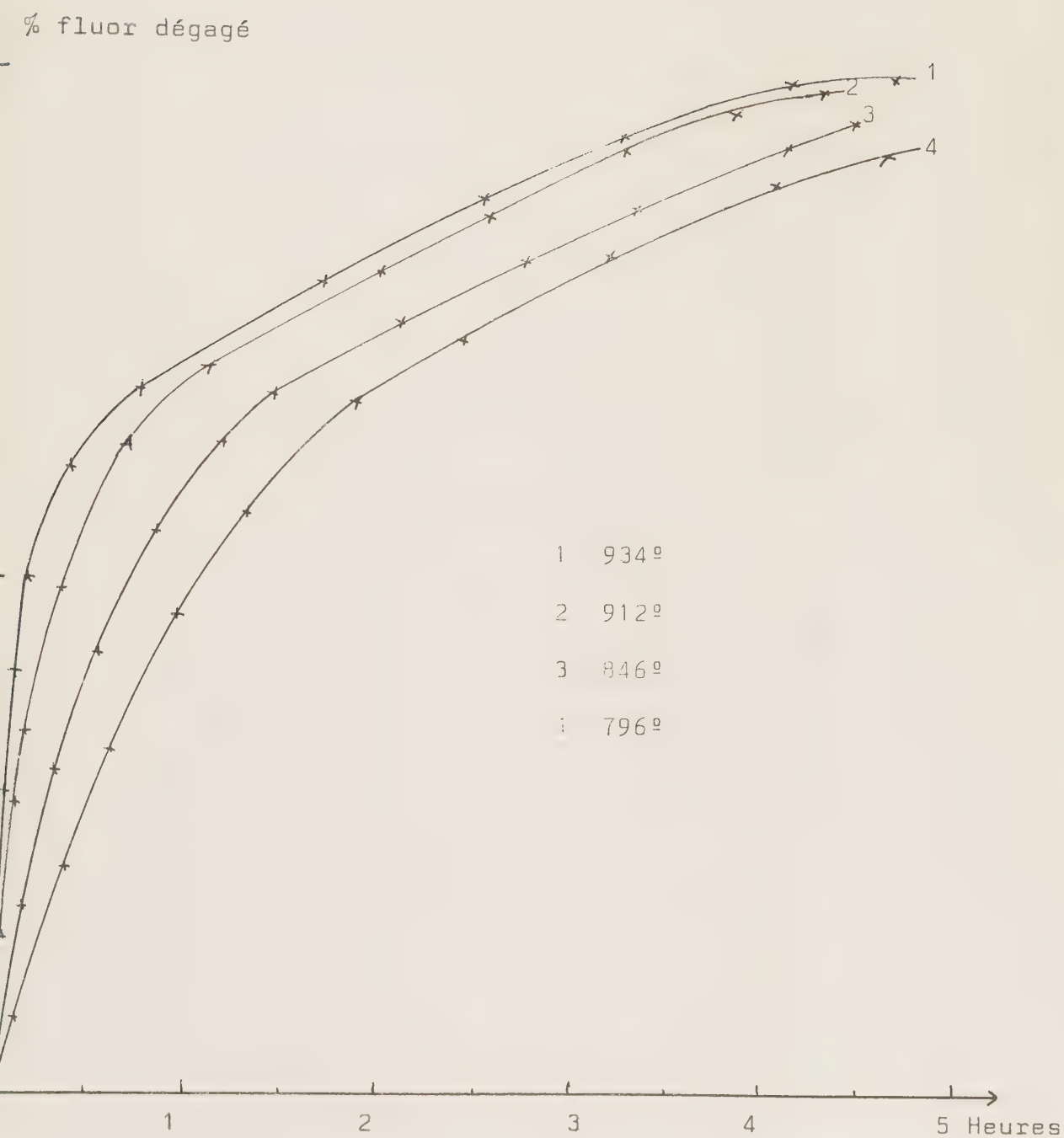
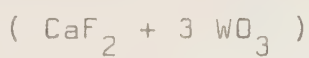


Fig. 15.- Courbes de dégagement du fluor dans l'oxygène sec.



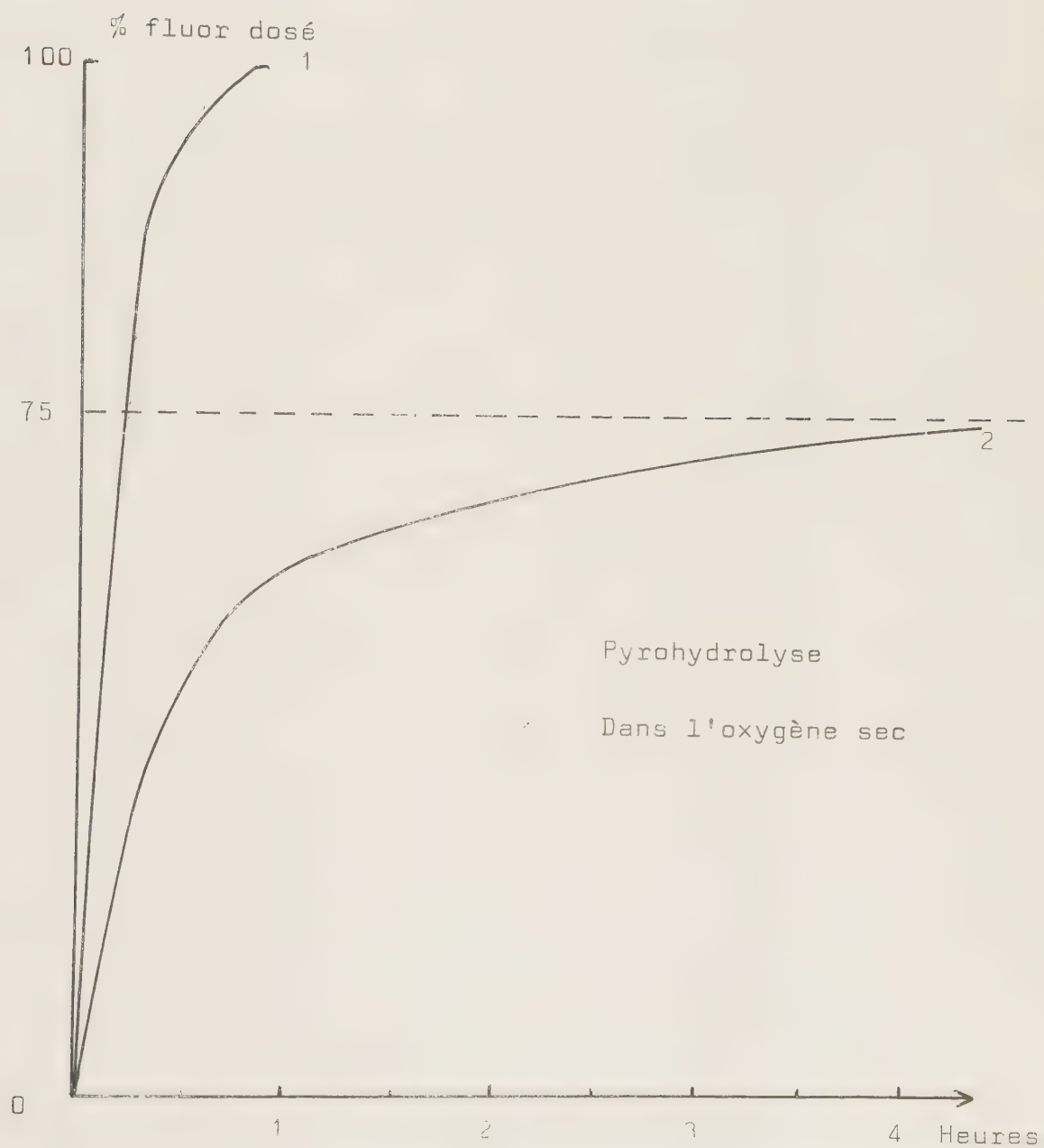


Fig. 10. — Courbes de séchage du fluor à $t = 925^{\circ}\text{C}$.

hydrolysé à la sortie du tube par l'eau contenue dans le bécher :



On observe d'ailleurs un aérosol de silice au-dessus de l'eau. On sait d'autre part que la solution d'acide fluosilicique est le siège de la réaction équilibrée :



On titre donc avec la soude 4 ions H^+ qui équivalent en fait à 6 ions F^- dégagés, ce qui explique qu'on dose seulement les 2/3 du fluor.

CHAPITRE VII

CALCULS THERMODYNAMIQUES CONCERNANT LES REACTIONS ETUDIEES AUX CHAPITRES PRECEDENTS.

Les résultats expérimentaux trouvés précédemment au cours de l'étude de la réaction :

Fluorure de calcium + Oxyde + Eau

peuvent être justifiés par le calcul des enthalpies libres des réactions en fonction de la température. On peut en déduire les constantes d'équilibre K_p ainsi que les concentrations d'acide fluorhydrique à l'équilibre.

Ces opérations ont été menées à bien pour les réactions mettant en jeu les oxydes de titane, zirconium, vanadium, molybdène et tungstène. Le manque de données thermochimiques sur le hafnate de calcium (seule connue ΔH_{298} (50)) et sur les niobates et tantalates de calcium (seule connue ΔH_{298} de CaNb_2O_6 (51)) ne nous permettait pas d'effectuer ces calculs dans ces cas.

Une autre difficulté subsiste même lorsqu'on possède tous les éléments requis. Le manque d'homogénéité de certaines valeurs obtenues par des auteurs différents conduit à faire

un choix critique basé d'une part sur les méthodes employées et leur précision et d'autre part sur le degré de confiance que l'on attache à certains expérimentateurs.

§1.- Notations utilisées.

Les relations usuelles de la thermodynamique classique ont été employées en respectant les notations et conventions ci-dessous :

C_p Chaleur spécifique molaire ($\text{cal. mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$).

ΔH_{298} Chaleur de formation à 25°C ($298,15^\circ\text{K}$) (cal.mole^{-1}).

(comptée positivement pour un phénomène endothermique).

S_{298}^0 Entropie molaire standard à 298°K ($\text{cal.deg}^{-1}\text{mole}^{-1}$).

ΔS_T^0 Entropie de réaction à $T^\circ\text{K}$ ($\text{cal.deg}^{-1}\text{mole}^{-1}$).

ΔG_T Enthalpie libre de réaction à $T^\circ\text{K}$ (cal.mole^{-1}),
chaque corps gazeux étant pris sous la pression de
1 atmosphère.

K_p Constante d'équilibre rapportée aux pressions
partielles p .

R Constante des gaz parfaits ($1,986 \text{ cal.deg}^{-1}\text{mole}^{-1}$).

Les relations suivantes ont été utilisées :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (1)$$

$$\Delta S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T^0. \quad (3)$$

$$\Delta G_T = - RT \cdot \ln K_p. \quad (4)$$

§2.- Interprétation des résultats.

Un système évolue vers un état final équilibré si l'enthalpie libre diminue et si la vitesse de transformation n'est pas nulle. A l'équilibre nous avons :

$$\Delta G_T = - RT \cdot \ln K_p$$

et donc :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G_T}{RT}$$

La constante K_p est également définie par les pressions partielles des constituants gazeux, elle dépend de la valeur absolue et du signe de la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T^0.$$

Selon leurs signes ΔH et ΔS peuvent être associés de quatre manières différentes. Pour prévoir les réactions on peut suivant la valeur de ΔG_T ne faire que trois catégories :

1^o. - $\Delta G_T > + 5 \text{ kcal.}$ (généralement $\Delta H > 0$ et $\Delta S_T^0 < 0$).

La réaction est thermodynamiquement impossible. On peut réaliser la transformation si le rapport des pressions partielles est maintenu inférieur à la faible valeur de la constante K_p .

Ce cas se présente avec l'oxyde de zirconium.

2°.- ΔG_T est compris entre - 5 kcal. et + 5 kcal. (en général ΔH et ΔS_T^0 sont de même signe).

L'évolution est dite thermodynamiquement équilibrée.

C'est le cas avec l'oxyde de tungstène.

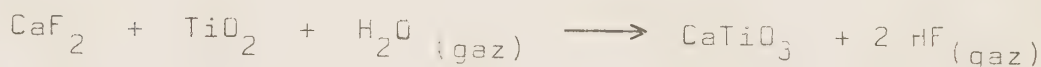
3°.- $\Delta G_T < - 5$ kcal. (souvent $\Delta H < 0$ et $\Delta S_T^0 > 0$).

L'évolution spontanée est dite thermodynamiquement possible. La constante K_p a une valeur souvent élevée et entraîne une transformation quasi-totale.

C'est la cas des oxydes de titane et de molybdène.

§3.- Etude du système $\text{CaF}_2 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Comme nous l'avons vu au chapitre I la réaction s'écrit :



1°.- Données de départ.

a) Fluorure de calcium :

$\Delta H_{298} = - 290,3$ kcal./mole indiquée par Rossini et Coll. (52), Wick et Block (53), Steinmetz et Roth (54). Cette valeur couramment admise diffère de celle trouvée par Fuch et Coll. (55)(- 291,3) et par Vecher (56)(- 294,3).

$S_{298}^0 = 16,45$ cal.deg⁻¹mole⁻¹ par Kelley (57) peu différente de celle trouvée par Maslov (58) et Todd (59).

A 298°K la chaleur spécifique $C_p = 16,02$ cal.deg⁻¹mole⁻¹ (Maslov)(58). Son expression en fonction de la température

est donnée par Kelley (29) :

$$C_p = 14,30 + 7,28 \cdot 10^{-3} T + 0,47 \cdot 10^{-5} T^{-2} .$$

(valable entre 298 et 1424°K).

b) Eau (gaz).

$$\Delta H_{298} = - 57,80 \text{ kcal/mole (Rossini et Coll.)(52),}$$

(Wagmans et Coll.)(60).

$$S_{298}^0 = 45,13 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ (57).}$$

$$C_p = 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} T + 0,08 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (29)$$

(valable entre 298 et 2500°K).

c) Fluorure d'hydrogène (gaz).

$$\Delta H_{298} = - 64,2 \text{ kcal/mole (52).}$$

$$S_{298}^0 = 41,5 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ (60) et Kubaschewski (61).}$$

$$C_p = 6,43 + 0,82 \cdot 10^{-3} T + 0,26 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (29).$$

(valable entre 298 et 2000°K).

Les valeurs données ci-dessus pour le fluorure de calcium, l'eau et le fluorure d'hydrogène nous serviront aussi pour l'étude des autres systèmes.

d) Oxyde de titane TiO_2 (Rutile).

$$\Delta H_{298} = - 225,75 \text{ kcal/mole (Kelley et Mah)(62).}$$

$$S_{298}^0 = 12,0 \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ (57).}$$

$$C_p = 17,97 + 0,28 \cdot 10^{-3} T - 4,35 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (29)$$

(valable entre 298 et 1800°K)

e) Titanate de calcium CaTiO_3 .

$$\Delta H_{298} = -420,8 \text{ kcal/mole (Mah) (63).}$$

$$S_{298}^0 = 22,4 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (57) \text{ et Berezhnoi (64).}$$

$$C_p = 30,47 + 1,36 \cdot 10^{-3} T - 6,69 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (29)$$

(valable entre 298 et 1530°K).

2°.- Calcul de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température.

Nous allons donner un exemple de la méthode de calcul. En tenant compte des équations (1) (2) et (3) on peut écrire:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (5)$$

On va calculer successivement chaque terme de cette expression.

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{298}(\text{CaTiO}_3) + 2 \Delta H_{298}(\text{HF}) - \Delta H_{298}(\text{CaF}_2) - \Delta H_{298}(\text{TiO}_2) - \Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}).$$

$$\Delta H_{298} = +290,3 + 225,75 + 57,80 - 420,8 - 2 \times 64,2.$$

$$\Delta H_{298} = +24,650 \text{ kcal/mole.}$$

L'entropie est égale à :

$$\Delta S_{298}^0 = S(\text{CaTiO}_3) + 2 S(\text{HF}) - S(\text{CaF}_2) - S(\text{TiO}_2) - S(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 22,4 + (2 \times 41,54) - 16,45 - 12,0 = 45,13$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = + 31,84 \text{ cal/mole } ^{\circ}\text{K}.$$

La somme des chaleurs spécifiques des agents de la réaction est donnée par :

$$C_p (\text{CaF}_2) = 14,30 + 7,28 \cdot 10^{-3} T + 0,47 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$C_p (\text{TiO}_2) = 17,97 + 0,28 \cdot 10^{-3} T - 4,35 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}) = 7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3} T + 0,08 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Sigma C_p (\text{Agents}) = 39,44 + 10,12 \cdot 10^{-3} T - 3,80 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

Il faut soustraire cette quantité de la somme des chaleurs spécifiques des produits de la réaction :

$$C_p (\text{CaTiO}_3) = 30,47 + 1,36 \cdot 10^{-3} T - 6,69 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$2 C_p (\text{HF}) = 12,86 + 1,64 \cdot 10^{-3} T + 0,52 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Sigma C_p (\text{Produits}) = 43,33 + 3,00 \cdot 10^{-3} T - 6,17 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

On a donc :

$$\Delta C_p = + 3,89 - 7,12 \cdot 10^{-3} T - 2,37 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

En intégrant cette équation on obtient :

$$\int \Delta C_p dT = 3,89 T - 3,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,37 \cdot 10^{-5} T^{-1} + k_1.$$

Pour $T = 298$:

$$\int \Delta C_p dT = 1159 - 316 + 795 = +1638 + k_1 .$$

D'où :

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = 3,89 T - 3,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,37 \cdot 10^5 T^{-1} - 1638 .$$

En divisant par T puis en intégrant l'équation de ΔC_p

$$\int \frac{\Delta C_p}{T} dT = 3,89 \ln T - 7,12 \cdot 10^{-3} T + 1,18 \cdot 10^5 T^{-2} + k_2$$

$$\int_{T=298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = 22,16 - 2,12 + 1,32 = 21,36 + k_2 .$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = 3,89 \ln T - 7,12 \cdot 10^{-3} T + 1,18 \cdot 10^5 T^{-2} - 21,36 .$$

En remplaçant dans l'équation (5) chaque terme par sa valeur on a :

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & + 24650 + 3,89 T - 3,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,37 \cdot 10^5 T^{-1} - 1638 \\ & - 31,64 T - 3,89 T \ln T + 21,36 T + 7,12 \cdot 10^{-3} T^2 \\ & - 1,18 \cdot 10^5 T^{-1} . \end{aligned}$$

$$\Delta G_T = 23012 - 8,95 T \log T + 3,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,18 \cdot 10^5 T^{-1} - 6,59 T .$$

Cette expression de la variation de l'enthalpie libre de la réaction avec la température est valable entre 298 et 1425°K. Les différentes valeurs de ΔG_T sont rassemblées au tableau V.

D'autre part l'équation $G_T = - RT \ln K_p$ nous permet de calculer la constante d'équilibre K_p :

$$K = \frac{p_{HF}^2}{p_{H_2O}}$$

En écrivant : $k = \frac{p_{HF}}{p_{H_2O}}$, on a : $K = \frac{k^2}{k + 1}$.

Sans erreur appréciable on peut négliger k au dénominateur :

$$K = k^2 \quad \text{d'où} : k = \sqrt{K}.$$

En appliquant les lois de Dalton et de Clapeyron on a :

$$P \cdot V = \frac{m}{M} RT.$$

en prenant m = masse du gaz et M sa masse moléculaire.

On a donc : $p_{HF} \cdot V = \frac{m_{HF}}{M_{HF}} RT,$

et $p_{H_2O} \cdot V = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} RT.$

En portant les masses moléculaires et en divisant la première équation par la seconde il vient :

$$\frac{p_{HF}}{p_{H_2O}} = \frac{m_{HF}}{20} \cdot \frac{m_{H_2O}}{18} = 0,9 \frac{m_{HF}}{m_{H_2O}} = 0,9 A$$

en posant $A = \frac{m_{\text{HF}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$, et on peut écrire aussi :

$$\frac{m_{\text{HF}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HF}}} = \frac{A}{A + 1}$$

et l'on remarque alors que $\frac{m_{\text{HF}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HF}}}$ représente une concentration d'acide fluorhydrique exprimée dans le rapport des masses. En prenant C = concentration on a :

$$C = \frac{A}{A + 1}$$

Comme on sait que $k = \frac{p_{\text{HF}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,9 \frac{m_{\text{HF}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,9 A = \sqrt{K}$

on a finalement l'expression : $C = \frac{\sqrt{K}}{0,9 + \sqrt{K}}$.

Cette équation nous permet d'avoir la concentration d'acide fluorhydrique à une température donnée dans la réaction étudiée. Ce calcul est approché du fait de l'approximation que l'on a faite au début, mais il est utile pour comparer les diverses réactions.

L'ensemble des résultats obtenus pour la réaction avec l'oxyde de titane est contenu dans le tableau V.

On remarque que les enthalpies libres sont négatives et inférieures à - 5000 calories. La réaction doit s'effectuer

comme nous l'avons indiqué. A l'équilibre elle doit être quasi-totale comme le montre la valeur élevée de la constante K_p et de la concentration en acide fluorhydrique.

TABLEAU V

T°K	ΔG_T	$\log K_p$	K_p	C	C%
1073	- 8955	1,82	66	0,90	90
1173	-11942	2,22	166	0,93	93
1273	-14890	2,55	355	0,95	95
1373	-17795	2,83	677	0,96	96

§3.- Système $\text{CaF}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Les données concernant l'oxyde de zirconium sont :

$\Delta H_{298} = - 261,5 \text{ kcal/mole}$ donnée par Humphrey (65). Cette valeur est comprise entre celles de Brewer (66) et Rossini (52) (-259,5) et celle de Ushakova (67) (-263,4).

$$S_{298}^0 = 12,1 \text{ Cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (57).$$

$$C_p = 16,64 + 1,80 \cdot 10^{-3}T - 3,36 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (68).$$

(valable entre 298 et 1478°K)

Les valeurs retenues pour le zirconate de calcium CaZrO_3 sont :

$$\Delta H_{298} = - 423,7 \text{ kcal/mole (63).}$$

$S_{298}^0 = 23,9 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ donnée par King et Weller (69). Elle est peu différente de celle trouvée par Berezhnoi (64) ($S = 24$).

$$C_p \text{ à } 298^\circ\text{K} = 23,80 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ (69).}$$

$$C_p = 30,41 + 1,24 \cdot 10^{-3} T - 3,46 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (70).$$

(valable entre 298 et 1400°K)

Les calculs menés de la même manière que précédemment donnent une expression de la variation d'enthalpie libre de la réaction valable entre 298 et 1400°K :

$$\Delta G_T = 55108 - 11,87 T \log T + 4,38 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,06 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 1,18 T.$$

Le tableau VI montre les résultats obtenus.

TABIEAU VI

$T^\circ\text{K}$	ΔG_T	$\log K_p$	K_p	C	C%
1073	+19290	$\bar{4},071$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,0119	1,19
1173	+17020	$\bar{4},829$	$6,74 \cdot 10^{-4}$	0,0280	2,80
1273	+13793	$\bar{3},632$	$4,29 \cdot 10^{-3}$	0,0678	6,78
1373	+ 9032	$\bar{2},311$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,137	13,7

Les valeurs de l'enthalpie libre sont toutes positives dans le domaine de température étudié. La réaction est thermodynamiquement impossible ce qui est en contradiction avec les faits expérimentaux. Les deux explications suivantes peuvent justifier ces constatations.

- Les conditions expérimentales ne sont pas celles d'un système équilibré. On déplace l'équilibre en apportant de la vapeur d'eau et en éliminant continuellement l'acide fluorhydrique formé. On sait d'après les lois du déplacement de l'équilibre que bien que ΔG_T soit positif la réaction est possible.

- Le calcul précédent n'est pas complet car il n'est pas tenu compte de la chaleur de formation de la solution solide $ZrO_2 - CaO$ qui accompagne toujours la formation du zirconate. Le manque de données ne nous permet pas d'effectuer ce calcul.

§5.- Système $CaF_2 - V_2O_5 - H_2O$.

Les valeurs thermodynamiques de l'anhydride vanadique sont :

$$\Delta H_{298} = - 372,5 \text{ kcal/mole } (61) \text{ et } (71).$$

$$S_{298}^0 = 31,3 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (57).$$

$$C_p = 46,54 - 3,90 \cdot 10^{-3} T - 13,22 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (29).$$

(valable entre 298 et 943°K)

et $C_p = 45,60$ de 943 à 1500°K (29).

La chaleur latente de fusion d'une mole de V_2O_5 est égale à 15,6 kcal. (57).

Les seuls renseignements sur les vanadates de calcium sont fournis par King et Koehler (72) et King et Weller (73). Pour CaV_2O_6 on a :

$$\Delta H_{298} = -556,7 \text{ kcal/mole (72).}$$

$$S_{298}^0 = 42,8 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ et } C_p \text{ à } 298^\circ\text{K} = 39,86 \text{ (73).}$$

Pour CaV_2O_7 on a :

$$\Delta H_{298} = -736,9 \text{ kcal/mole (72).}$$

$$S_{298}^0 = 52,7 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ et } C_p \text{ à } 298^\circ\text{K} = 50,08 \text{ (73).}$$

Les chaleurs spécifiques des vanadates de calcium n'étant connues qu'à 298°K on peut pour les obtenir, à n'importe quelle température, employer une méthode donnée par Kelley (74). Elle consiste à supposer que la différence entre la chaleur spécifique du composé et celle de ses éléments constitutifs reste constante à toutes les températures à condition que le composé et ses constituants ne changent pas d'état ni de système cristallin.

En tenant compte des chaleurs spécifiques des éléments :

$$\text{Vanadium : } C_p = 5,40 + 2 \cdot 10^{-3} T \quad (29) \\ (\text{valable entre } 298 \text{ et } 1900^\circ\text{K})$$

$$\text{Oxygène : } C_p = 7,16 + 1 \cdot 10^{-3} T - 0,48 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (29) \\ (\text{valable entre } 298 \text{ et } 3000^\circ\text{K})$$

$$\text{Calcium : } C_p = 5,31 + 3,33 \cdot 10^{-3} T \quad (75) \\ (\text{valable entre } 298 \text{ et } 713^\circ\text{K})$$

$$C_p = 1,50 + 7,74 \cdot 10^{-3} T + 2,5 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (75)$$

(valable entre 713 et 1123°K)

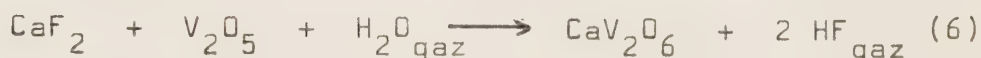
Il faut tenir compte du changement d'état cristallin du calcium à 713°K. Les expressions de la chaleur spécifique en fonction de la température ne seront valables qu'entre 713 et 1123°K qui est le point de fusion du calcium.

Les expressions obtenues sont :

$$C_p = 33,13 + 14,74 \cdot 10^{-3} T + 1,30 \cdot 10^{-5} T^2 \quad \text{pour } \text{CaV}_2\text{O}_6.$$

$$C_p = 40,12 + 23,05 \cdot 10^{-3} T + 3,60 \cdot 10^{-5} T^2 \quad \text{pour } \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7.$$

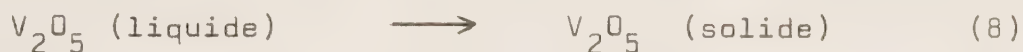
1°.- Calcul de l'enthalpie libre de la réaction:



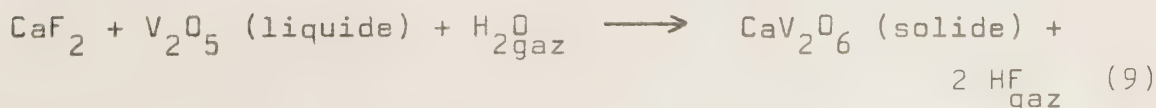
Le calcul s'effectue comme précédemment et on obtient l'expression suivante :

$$\Delta G_T = 44972 + 50,7 T \log T - 6,22 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 186,6 T \quad (7)$$

Cette expression n'est valable qu'entre 713 et 943°K car l'anhydride vanadique fond à cette température, et il faut tenir compte de la chaleur latente de fusion de V_2O_5 :



écrit dans ce sens pour que par simple addition à la réaction (6) on obtienne :



car on sait que les formules d'enthalpie libre sont additives.

La chaleur de réaction de (8) est égale à la chaleur de fusion mais de signe opposé :

$$\Delta H_{943} = - 15600 \text{ cal/mole.}$$

et donc :

$$\Delta S_{943} = - \frac{15600}{943} = - 16,34 .$$

Le calcul de ΔG_T (8) devient ensuite analogue à ceux que nous avons déjà effectués et on obtient ainsi une équation donnant la variation d'enthalpie libre correspondant à la fusion d'une mole d'anhydride vanadique :

$$\Delta G_T = - 16180 - 2,16 T \log T + 1,95.10^{-3}T^2 + 6,61.10^5T^{-1} \quad (10)$$

$$+ 21 T .$$

On peut remarquer que cette variation est nulle au point de fusion, mais qu'elle a une valeur déterminée qui est additive au-dessus de cette température.

Pour obtenir l'expression donnant la variation d'enthalpie libre de la réaction (9) il suffit d'additionner les deux expressions (7) et (10) de ΔG_T obtenues ci-dessus ce qui donne :

$$\Delta G_T = 28792 + 48,54 T \log T - 4,27.10^{-3}T^2 - 0,54.10^5T^{-1} \quad (11)$$

$$- 165,6 T .$$

(valable de 943 à 1123°K)

Le tableau VII donne les résultats obtenus en se servant de l'expression (7) de 713 à 943°K et de l'expression (11) de 943 à 1123°K.

TABLEAU VII

T°K	ΔG_T	$\log K_p$	K_p	C	C%
723	+ 10621	$\bar{4},788$	$6,14 \cdot 10^{-4}$	0,0267	2,67
773	+ 9272	$\bar{3},378$	$2,38 \cdot 10^{-3}$	0,0513	5,13
873	+ 6682	$\bar{2},327$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	0,138	13,8
923	+ 5618	$\bar{2},670$	$4,68 \cdot 10^{-2}$	0,193	19,3
973	+ 4688	$\bar{2},947$	$8,85 \cdot 10^{-2}$	0,248	24,8
1073	+ 3850	$\bar{1},216$	$1,64 \cdot 10^{-1}$	0,309	30,9
1123	+ 3656	$\bar{1},289$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	0,328	32,8

2°.- Calcul de l'enthalpie libre de la réaction :



Les calculs ont été menés de la même manière que ci-dessus . Les deux expressions donnant la variation d'enthalpie libre avec la température sont :

$$\Delta G_T = 84801 + 54,43 T \log T - 5,27 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 228,8 T .$$

(valable entre 713 et 943°K)

$$\Delta G_T = 68621 + 52,27 T \log T - 3,32 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,77 \cdot 10^5 T^{-1} - 207,8 T .$$

(valable entre 943 et 1123°K)

D'autre part l'expression donnant la concentration C en acide fluorhydrique calculée précédemment n'est pas valable dans ce cas. Le calcul doit être fait en tenant compte que la réaction met en jeu deux moles d'eau pour donner quatre moles d'acide fluorhydrique. En suivant le même raisonnement on obtient une nouvelle expression donnant C en fonction de K_p :

$$C = \frac{\sqrt[4]{K}}{0,9 + \sqrt[4]{K}} .$$

Le tableau VIII indique les résultats obtenus.

TABLEAU VIII

T°K	ΔG_T	$\log K_p$	K_p	C	C%
723	+ 27976	$\bar{9},55$	$3,55 \cdot 10^{-9}$	0,008	0,8
773	+ 25217	$\bar{8},87$	$7,41 \cdot 10^{-8}$	0,018	1,8
873	+ 20432	$\bar{6},89$	$7,76 \cdot 10^{-6}$	0,055	5,5
923	+ 18200	$\bar{5},70$	$5,02 \cdot 10^{-5}$	0,085	8,5
973	+ 15073	$\bar{4},62$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,137	13,7
1073	+ 11604	$\bar{3},54$	$3,47 \cdot 10^{-3}$	0,222	22,2
1123	+ 9948	$\bar{2},07$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	0,265	26,5

L'examen des valeurs portées sur les tableaux VII et VIII montre que la contribution de la réaction formant le vanadate $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ au dégagement de l'acide fluorhydrique est très faible à basse température. Elle devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la température s'élève.

§6.- Système $\text{CaF}_2 - \text{MoO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Pour l'anhydride molybdique les données sont :

$$\Delta H_{298} = - 178,2 \text{ kcal/mole } (63)(76).$$

$$S_{298}^{\circ} = 18,6 \text{ cal.deg}^{-1}\text{mole}^{-1} \quad (57).$$

$$C_p = 20,07 + 5,90 \cdot 10^{-3}T - 3,68 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (77)$$

(valable entre 298 et 1808°K)

Les données rassemblées pour le molybdate de calcium CaMoO_4 sont :

$\Delta H_{298} = - 372 \text{ kcal/mole } (78)$, valeur certainement meilleure que celle indiquée par Zharkova (79)(-369,9).

$$S_{298}^{\circ} = 28,60 \text{ cal.deg}^{-1}\text{mole}^{-1} \quad (78).$$

La valeur de la chaleur spécifique du molybdate de calcium ne semble pas avoir été déterminée. A 298°K on peut l'estimer à $27,1 \text{ cal.deg}^{-1}\text{mole}^{-1}$ à partir des valeurs observées pour CaCrO_4 et CaWO_4 . On peut déterminer une formule donnant la variation de la chaleur spécifique avec la température par la méthode que nous avons indiqué à propos des vanadates de calcium, en tenant compte de la chaleur spécifique

du molybdène donnée par Kelley (29) et Lazareva et Coll. (81). On obtient alors la formule suivante :

$$C_p = 22,27 + 11,45 \cdot 10^{-3} T + 1,17 \cdot 10^{-5} T^2$$

(valable entre 713 et 1123°K)

Celle-ci semble meilleure que la formule générale proposée pour tous les molybdates $M^{II}MoO_4$ et tous les tungstates $M^{II}WO_4$ par Yakoleva et Rezhukhina (80) :

$$C_p = 26,10 + 0,0126 T.$$

Les valeurs obtenues avec cette expression étant certainement trop élevées.

L'expression de la variation d'enthalpie libre de la réaction obtenue est :

$$\Delta G_T = 28408 + 14,74 T \log T + 1,37 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,41 \cdot 10^5 T^{-1} - 87,85 T.$$

(valable entre 713 et 1123°K)

Les résultats sont portés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

T°K	ΔG_T	$\log K_p$	K_p	C	C%
723	- 4254	1,286	19,3	0,829	82,9
773	- 6088	1,721	52,6	0,889	88,9
873	- 9673	2,421	263	0,947	94,7
973	- 13166	2,957	906	0,970	97
1073	- 16580	3,377	2380	0,981	98,1

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre de la réaction prouvent que celle-ci se fait facilement. C'est une confirmation des résultats expérimentaux.

§7.- Système $\text{CaF}_2 - \text{WO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Pour l'anhydride tungstique les données sont :

$$\Delta H_{298} = -200,8 \text{ kcal/mole} \quad (76).$$

$$S_{298}^0 = 19,9 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (57).$$

$$C_p = 17,45 + 6,79 \cdot 10^{-3} T \quad (29) \text{ (valable entre 298 et 1550°)}$$

Pour le tungstate de calcium CaWO_4 on a :

$\Delta H_{298} = -392,5 \text{ kcal/mole}$ fournie par Rossini (52) et Rezhukhina (83). La valeur (381,5) indiquée par Vasil'eva (84) est certainement trop faible.

En tenant compte des chaleurs spécifiques données à 298°K par Lyon et Westrum (86): 27,28 et par King et Weller (85) : 27,33 $\text{cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ et de celle du tungstène trouvée par Kelley (57) et Hoch et Johnston (82) on en déduit une expression en fonction de la température :

$$C_p = 26,41 + 6,11 \cdot 10^{-3} T - 0,8 \cdot 10^{-5} T^{-2} \\ \text{(valable entre 298 et 1423°K)}$$

$$S_{298}^0 = 30,2 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (85), (86).$$

La formule donnant l'expression de la variation de l'enthalpie libre avec la température est :

$$\Delta G_T = 26688 - 0,07 T \log T + 4,41 \cdot 10^{-3} T + 0,41 \cdot 10^5 T^{-1} - 30,10 T .$$

Les résultats indiqués au tableau X montrent que les enthalpies libres sont moins favorables que dans le cas de l'emploi de l'anhydride molybdique ce qui confirme aussi les résultats expérimentaux.

TABLEAU X

T°K	G _T	log K _p	K _p	C	C%
873	+ 1329	1,67	0,468	0,43	43
973	- 1202	0,27	1,87	0,60	60
1073	- 3648	0,74	5,50	0,72	72
1173	- 6008	1,11	12,9	0,79	79
1273	- 8284	1,42	26,3	0,85	85

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Au terme de cette étude nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

1) En se plaçant au point de vue purement analytique on remarque que l'anhydride molybdique MoO_3 réunit les meilleures conditions d'emploi comme nous l'avons vu expérimentalement et théoriquement. Mais son emploi doit être limité à des produits simples (fluorures et fluosilicates par exemple) car sa volatilité importante au-dessus de 700°C ne permet pas de l'employer avec des produits plus complexes naturels ou industriels dans lesquels le fluor s'élimine plus difficilement. Dans ce cas l'anhydride tungstique est le plus approprié.

Bien que préconisé par certains auteurs (6) l'anhydride vanadique apporte aucun avantage supplémentaire mais plusieurs inconvénients. Les calculs théoriques montrent que les enthalpies libres des réactions avec V_2O_5 sont beaucoup moins favorables que celles avec MoO_3 ou WO_3 . L'expérience montre qu'il faut une température au moins aussi élevée que lorsqu'on emploie WO_3 . De plus l'anhydride vanadique fondant vers 670° il faut opérer dans des nacelles de platine et l'on observe souvent que le contenu liquide a tendance à grimper le long des parois et vient souiller le tube laboratoire.

Enfin la volatilité de l'anhydride vanadique devient élevée en présence de vapeur d'eau et d'oxygène, à ces températures, comme le montrent les travaux de Yannapoulos (87).

2) On peut tenter d'expliquer le mécanisme de la pyrohydrolyse par les considérations suivantes :

- L'addition d'un oxyde au fluorure de calcium facilite son hydrolyse; c'est un phénomène très général. Pour qu'il se produise il faut d'abord que l'oxyde de calcium libéré par la décomposition du fluorure puisse donner dans le domaine de température considéré un composé avec l'oxyde employé; c'est ainsi que l'oxyde de thorium qui ne forme pas de combinaisons avec l'oxyde de calcium ne favorise pas la réaction.

- Les vitesses de réaction à diverses températures avec n'importe quel oxyde sont identiques à celles obtenues pour la réaction $\text{CaO} + \text{Oxyde}$. Ceci montre bien que c'est la facilité de combinaison Chaux - Oxyde qui conditionne celle de la réaction. La complexité de celle-ci ne nous a pas permis d'en étudier la cinétique.

- D'autre part on peut supposer aussi que lorsqu'on hydrolyse le fluorure de calcium seul la réaction est peu rapide par suite de la formation d'une couche protectrice de chaux autour de chaque grain de fluorure, les volumes spécifiques calculés à partir des densités du fluorure (3,18) (88) et de la chaux (3,15) (89) étant voisins. Ceci peut-être considéré comme sûr à la suite des travaux de Messier (90) sur le fluorure de magnésium et de Mikaïlov (91) (92) sur le fluorure

de calcium. Le processus d'avancement de la réaction est limité en particulier par la diffusion de la vapeur d'eau dans la couche de chaux formée et par la vitesse de transport du produit gazeux de la réaction à travers cette couche : la réaction est donc relativement lente.

Dans le cas où l'on ajoute un oxyde, la combinaison ternaire obtenue à une température convenable possède un volume spécifique plus grand que celui du fluorure. Par exemple le volume spécifique du tungstate de calcium est égal à 47,6 en prenant $d = 6,06$ (94) et celui du fluorure de calcium est égal à 24,2. La couche qui se forme alors autour de chaque grain n'est alors pas protectrice. La réaction peut progresser rapidement et comme nous l'avons vu c'est la vitesse de combinaison oxyde- CaO qui conditionne la vitesse de celle-ci.

Cette hypothèse pourrait expliquer le cas observé avec l'oxyde de titane. Les calculs montrent (Cf. p.38) que la réaction devrait être déjà très rapide à 800° ($G_T = -8$ kcal). Or, il n'en est rien (Cf. fig. 2). Si l'on considère le volume spécifique du titanate de calcium formé, en prenant sa densité égale à 4,02 (10) on remarque qu'il est relativement proche de celui du fluorure : $V(\text{CaTiO}_3) = 33$ et $V(\text{CaF}_2) = 25$. La couche de titanate formée peut être légèrement protectrice et freiner la réaction.

L'inversion des vitesses de réaction constatée à propos des oxydes de zirconium et de hafnium peut être

justifiée en faisant appel à la même hypothèse. En effet les densités du zirconate de calcium ($d = 4,66$) (93) et du hafnate de calcium ($d = 5,73$) (95) sont très différentes et le volume spécifique du hafnate ($V = 46,5$) beaucoup plus important que celui du zirconate ($V = 38,6$). La couche de hafnate formée est donc beaucoup moins protectrice que celle de zirconate et freine moins l'arrivée de la vapeur d'eau et le départ de l'acide fluorhydrique.

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS ENTRE LE FLUORURE DE CALCIUM ET LES OXYDES DES COLONNES IV A, V A ET VI A SOUS ATMOSPHERE D'ARGON

En l'absence de vapeur d'eau et d'oxygène les oxydes de valence inférieure sont souvent plus stables à haute température que ceux de valence supérieure, ce qui nous a permis d'étudier aussi leur comportement.

En plus de la description de la méthode expérimentale cette seconde partie comprendra donc trois chapitres :

- Réactions avec l'oxyde de titane.
 - Réactions avec les oxydes de niobium et de tantale.
 - Réactions avec les oxydes de chrome, molybdène et tungstène.
-

GENERALITES

Les réactions entre solides ne donnent des résultats sûrs que si l'on prend certaines précautions. Les produits utilisés doivent avoir une granulométrie très fine : tous nos produits ont été tamisés à travers un tamis module 17 (AFNOR). Le contact entre phases réagissantes doit être excellent. Après pesée des composants les mélanges réactionnels transvasés dans un mortier en agate sont broyés et homogénéisés longuement. Ils sont ensuite pastillés à la presse hydraulique sous une pression de 3 kilobar. La pastille est mise dans une nacelle. La nature de la nacelle a posé de nombreux problèmes car le fluorure de calcium devient très corrosif à haute température. De plus, ainsi que nous le verrons on observe aussi un dégagement de fluor élémentaire. Aucun métal ne pouvant convenir il fallut employer des nacelles en réfractaire. Nous avons employé des nacelles en alumine brasquées avec de la zircone qui n'est pas attaquée. Toutefois pour éviter tout contact de l'échantillon avec la nacelle nous avons fait trois pastilles des mélanges réactionnels. Celle sur laquelle devait porter les essais étant placée entre les deux autres.

L'absence de vapeur d'eau et d'oxygène était une condition essentielle à la bonne marche des opérations.

Du fait de la volatilité de certains oxydes à température élevée sous vide, nous avons opéré sous pression d'argon légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

La figure 17a montre le schéma de l'appareil nous ayant servi pour ce travail. Il comprend :

- Un ensemble permettant de sécher et de désoxygéner l'argon.

- La partie servant à l'expérimentation. Le tube laboratoire en "Pythagoras" résiste particulièrement bien aux corrosions diverses et présente une excellente étanchéité jusqu'à 1600°.

MARCHE D'UNE OPERATION

La pastille ayant été placée, comme il est dit plus haut, dans la nacelle, celle-ci est introduite au fond du tube. Près d'elle on place une autre nacelle remplie de copeaux de titane très pur (99,99%) qui sert à éliminer les dernières traces d'oxygène, d'azote et même éventuellement d'hydrogène. Dans la partie froide, près du rodage on place une autre nacelle remplie d'anhydride phosphorique. L'ensemble est connecté à l'appareil. On fait le vide puis on fait rentrer lentement l'argon avec un débit de 3 litres par heure ce qui permet d'éliminer correctement les impuretés. Après le temps de chauffage désiré, quand l'ensemble est revenu à température ordinaire on ouvre le tube et l'on recueille la pastille qui est souvent rebroyée, repastillée et soumise à un nouveau chauffage.

Remarque.-

L'emploi du titane pour éliminer les impuretés résiduelles n'est efficace que lorsque les expériences se déroulent à une température supérieure à 900°. Pour des températures inférieures nous avons modifié légèrement l'appareil. Le tube laboratoire est beaucoup plus long et son extrémité fermée est remplie de copeaux de cuivre chauffés à 600° par un four auxilliaire. Le four principal est placé comme le montre la figure 17b.

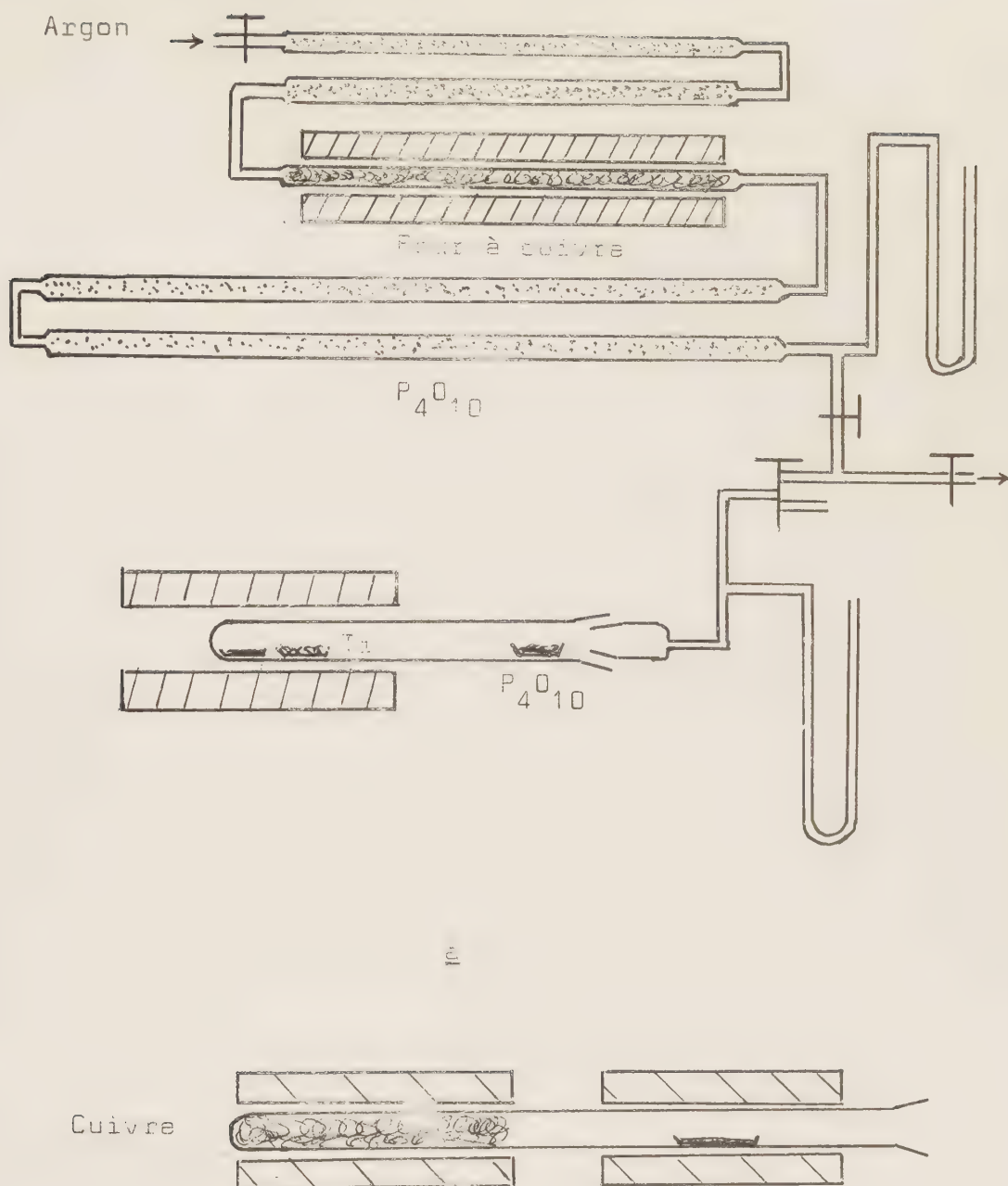


Fig. 17 a et b.- Schéma de l'appareil employé dans les deuxième et troisième parties.

CHAPITRE I

REACTIONS AVEC L'OXYDE DE TITANE(IV)

Le titane est le seul métal de la colonne IV A pour lequel on connaisse des oxydes de valence inférieure à (IV). Les essais de réaction entre solides avec le fluorure de calcium et ZrO_2 ou HfO_2 furent poussés jusqu'à la température de 1350° maintenue pendant 72 heures. Ils furent négatifs : aucun indice de réaction ne fut décelé. C'est pourquoi nous ne traiterons dans ce chapitre que le cas de l'oxyde de titane.

§1.- Définition et préparation des oxydes.

1°.- Définition.

Indépendamment de l'oxyde de valence (IV) TiO_2 qui existe sous trois formes cristallines et en excluant les sous-oxydes dont le rapport O/Ti est inférieur à 1, on connaît l'oxyde TiO cubique (96), l'oxyde Ti_2O_3 hexagonal (97). Entre Ti_2O_3 et TiO_2 existe une série d'oxydes ayant pour formule générale Ti_nO_{2n-1} étudiée en particulier par Andersonn (98)(99), Andersonn et Janhberg (100) et Bursill et Coll.(102). De plus l'oxyde Ti_3O_5 semble exister sous trois formes cristallines différentes d'après les travaux récents d'Iwasaki et Coll. (101).

une attaque du titane : celui-ci est recouvert de cristaux violets de fluorure de titane (III) (107), (108).

Tout se passe comme si le fluorure de calcium jouait le rôle d'un réducteur pour TiO_2 avec départ de fluor ce qui est prouvé par l'attaque du titane contenu dans la nacelle auxilliaire, et formation de titanate de calcium.

Pour tenter de voir si la réduction pouvait conduire à des oxydes inférieurs ou même au métal nous avons trois moyens possibles :

- Augmenter la température tout en ne dépassant pas 1350° , le fluorure de calcium fondant vers 1360° .
- A une température donnée augmenter la durée de chauffage.
- Mettre un excès de fluorure de calcium par rapport à l'oxyde de titane.

A 1350° pendant 60 heures avec un mélange de composition $CaF_2/TiO_2 = 2$, après avoir fait de nombreux essais en variant les conditions ci-dessus , il ne semble pas que le stade de la réduction de TiO_2 par CaF_2 puisse dépasser Ti_3O_5 (type M) (101) que l'on obtient d'ailleurs toujours mélangé avec les homologues supérieurs Ti_4O_7 et Ti_5O_9 (Tableau XI), bien que le rapport théorique CaF_2/TiO_2 suffisant pour obtenir Ti_3O_5 seul doit être seulement égal à $1/4$:



L'excès de fluorure de calcium se retrouve en fin de réaction.

TABLEAU XI

d obs.	Ti_3O_5		Ti_4O_7		Ti_5O_9		$CaTiO_3$	
	hkl	d	hkl	d	hkl	d	hkl	d
5,25			100	5,25				
5,18					10 $\bar{1}$			
4,270	201	4,279	10 $\bar{2}$	4,275				
4,024					10 $\bar{2}$	4,025		
3,815							002	3,82
3,765			102	3,773				
3,541	110	3,539						
3,383			1 $\bar{2}$ 0	3,381				
3,362					1 $\bar{2}$ 0	3,368		
3,138	003	3,146			1 $\bar{2}$ 1	3,074		
3,070								
3,015			1 $\bar{2}$ 2	3,019				
2,908			$\bar{1}$ 22	2,910	10 $\bar{1}$	2,910		
2,822			10 $\bar{4}$	2,817				
2,800			022	2,801				
2,720					021	2,725	020	2,72
2,698							112	2,70
2,688							200	2,69
2,671	$\bar{2}$ 03	2,676						
2,625			200	2,630				
2,600					201	2,605		

2^a.- Essais de réaction avec Ti_2O_3 et TiO .

Après les résultats

enregistrés ci-dessus il semblait peu probable que ces oxydes réagissent avec CaF_2 . Effectivement toutes les expériences faites ont été négatives.

CHAPITRE II

REACTIONS AVEC LES OXYDES DE NIOBIUM ET DE TANTALE

L'étude des réactions avec les oxydes de cette colonne a été effectuée uniquement avec ceux de niobium et de tantale.

Ce chapitre comprendra plusieurs paragraphes. Après un rappel sur les différents oxydes du niobium et du tantale nous indiquerons les modes de préparation de nos produits de départ. Ensuite nous comparerons les phases qui se forment dans les deux systèmes $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$. Enfin nous étudierons les réactions de fluorure de calcium sur ces oxydes.

§1.- Rappel bibliographique sur les différents oxydes du niobium et du tantale.

1°.- Oxydes du niobium.

a) Oxydes du niobium (V).- L'oxyde Nb_2O_5 présente diverses variétés cristallines. De nombreux travaux ont permis de les étudier, voir en particulier Moser (24) et Shafer et Coll. (109) (110). Toutes ces variétés se transforment irréversiblement vers 1100° en une forme monoclinique dont la

structure est maintenant bien connue (111), (112) : c'est la forme $\text{Nb}_2\text{O}_5 \alpha$ ou forme H.

b) Oxydes de composition intermédiaire entre Nb_2O_5 et NbO_2 . - Ces oxydes étudiés récemment forment deux séries : $\text{Nb}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ et $\text{Nb}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$. Plusieurs termes de ces séries sont déjà connus (113)(114)(115)(116)(117).

c) Oxyde de niobium (IV): NbO_2 . - On connaît bien la variété quadratique dont la structure a été déterminée par Terao (118); cependant Sakata (136) signale une transition indiquant une autre forme.

d) Oxyde de niobium (II): NbO . - Il est cubique d'un type particulier et il a été étudié notamment par Magnéli et Andersonn (119) et Terao (25)(118).

e) Il existe de nombreux sous-oxydes (120).

2°.- Oxydes de tantale.

a) Oxyde de tantale (V): Ta_2O_5 . - Il existe aussi de nombreuses variétés cristallines de cet oxyde. Par chauffage à 1100° on obtient la variété orthorhombique $\text{Ta}_2\text{O}_5 \beta$ (27)(28).

b) Oxydes de tantale de valence inférieure à (V). - Bien que n'apparaissant pas dans le système tantale-oxygène étudié par Langergren et Magnéli (121) et par Wasilewski (122), l'oxyde TaO_2 est bien caractérisé depuis les travaux de Schönberg (123) et Kramers (124): il est du type rutile.

L'oxyde TaO (121)(123) est du type NaCl.

Il existe aussi comme pour le niobium de nombreux sous-oxydes. Des mises au point sur cette question ont été faites par Steiner et Reiner (125) et Nieburh (126).

§2.- Préparation des oxydes.

1°.- Oxydes de niobium.

L'oxyde de niobium Nb₂O₅ commercial (99,7%) a été calciné à 1100° pendant 5 heures : il se présente sous la forme Nb₂O₅ α.

Le bioxyde NbO₂ a été préparé par la réaction :



en chauffant à 1200° pendant 24 heures un mélange des produits pastillés. On fait suivre cette opération d'un broyage et d'un recuit dans les mêmes conditions. Le spectre de rayons X du produit obtenu est identique à celui publié par Terao (118).

L'oxyde NbO a été préparé de la même manière en partant de NbO₂ :



2°.- Oxyde de tantale (V).

Nous n'avons employé que l'oxyde de tantale commercial (99,8%) préalablement calciné à 1100° pendant 10 heures. Il est sous la forme Ta₂O₅ β (27) (28).

§3.- Examen et comparaison des système Nb_2O_5 - CaO
et Ta_2O_5 - CaO .

Ces deux systèmes présentent des analogies mais aussi de nombreuses différences. Leur complexité ne fait que s'accroître au fur et à mesure que des travaux leur sont consacrés. Si l'on excepte les travaux anciens c'est principalement au cours des dix dernières années que nos connaissances ont progressées. Les combinaisons formées ont souvent plusieurs variétés cristallines. Nous allons examiner ces composés dans l'ordre des rapports molaires CaO/Oxyde croissants.

1°.- $\text{CaO/Oxyde} = 0,5$.

On ne connaît pas de combinaisons répondant à ce rapport dans le système Nb_2O_5 - CaO . Par contre $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ a été préparé par Gasperin (35) : il cristallise dans le système hexagonal. Reeve (34) le retrouve aussi sur le diagramme binaire solide-liquide Ta_2O_5 - CaO .

2°.- $\text{CaO/Oxyde} = 1$.

Le niobate de calcium CaNb_2O_6 ne semble exister que sous une variété qui est orthorhombique (31).

Le tantalate de calcium, lui, est polymorphe. On connaît trois structures différentes : orthorhombique, pérovskite et pérovskite déformée (36), (37), (38).

3°.- $\text{CaO/Oxyde} = 2$.

En 1958 Rowland et Coll.(31) indexaient dans le système monoclinique le spectre de rayons X de ce composé préparé par combinaison directe des deux oxydes.

En 1968 Brixner et Babcock (129) préparent des monocristaux de ce niobate par la méthode du flux (CaCl_2) à 1200° . Ils obtiennent une variété orthorhombique qui est toujours accompagnée de la phase que Rowland et Coll. appellent " $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ orthorhombique". En 1969, Jongejan (33) remarque que ce niobate doit être polymorphe.

Le tantalate de calcium $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ n'existe que sous une forme cubique type pyrochlore (36), (34).

4°.- $\text{CaO/Oxyde} = 3$.

Rowland et Coll. (31) identifient un composé auquel ils attribuent la formule $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ et qui est toujours accompagné de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (monoclinique) : ils ne peuvent pas déterminer son système. En 1962, Ibrahim et Coll. (32) différencient deux formes cristallines l'une cubique et l'autre orthorhombique. En 1964, Prince et Wilkins (130) démontrent qu'un niobate de cette composition ne peut exister : ce que Rowland et Coll., puis Ibrahim et Coll. ont pris pour $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ est en réalité $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Jongejan (33) reconnaît le fait puisqu'il ne retrouve pas sur le diagramme binaire solide-liquide $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ le composé $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$.

Avec l'oxyde de tantale le cas est plus simple. Bien que signalé une fois par Brauns (39) ce tantalate n'a pas été retrouvé ni par Gasperin (36) ni par Reeve (34).

A l'heure actuelle il semble donc prouvé que ni le niobate, ni le tantalate de cette composition existent.

5°.- $\text{CaO/Oxyde} = 4$.

Pour le niobate $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ Jongejan (33) trouve quatre types de structure : deux types I et la peu

différents qui sont cubiques et correspondent à l'ancien " $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ cubique" d'Ibrahim (32), un type II de structure non encore déterminée et un type III correspondant au " $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ orthorhombique".

Le tantalate $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ trouvé par Reeve (34) est orthorhombique.

6°.- CaO/Oxyde = 5.

Jongejan signale le niobate $\text{Ca}_5\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ et Reeve le tantalate $\text{Ca}_5\text{Ta}_2\text{O}_{10}$. De plus Jongejan observe le composé $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$.

§4.- Réactions entre le fluorure de calcium et les oxydes de niobium.

Le domaine de température exploré est compris entre 1150° et 1350°. Nous n'avons exploité que partiellement les possibilités représentées par les trois variables : température, nature de l'oxyde et composition des mélanges $\text{CaF}_2/\text{Oxyde}$. Les durées de chauffage étaient de 48 heures.

1°.- Résultats expérimentaux.

a) Avec Nb_2O_5 . - A 1150° pour un rapport $\text{CaF}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1$ on observe la formation de trois phases : le niobate de calcium CaNb_2O_6 , l'oxyde de niobium (IV) NbO_2 et une phase nouvelle P possédant un diagramme de rayons X simple. Il y a départ de fluor et il reste du fluorure de calcium n'ayant pas réagi.

A 1250° pour le rapport $\text{CaF}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0,5$ il n'y a formation que de niobate CaNb_2O_6 et de NbO_2 .

b) Avec NbO_2 . - A 1250° avec le rapport $\text{CaF}_2/\text{NbO}_2 = 1$ on observe encore la phase P, l'oxyde de niobium (II) NbO et du niobium métallique dont le diagramme de rayons X est identique à celui donné par Nadler (137). Il reste du fluorure de calcium.

A 1350° avec le rapport $\text{CaF}_2/\text{NbO}_2 = 2$ il n'y a que la phase P et le niobium métal. Il reste du fluorure de calcium.

2°.- Identification de la phase P.

Les travaux d'identification de la phase P se sont poursuivis sur les produits obtenus à 1350° avec NbO_2 .

Le résidu étant noir il n'était pas possible à priori de déterminer l'état d'oxydation du niobium dans ce composé. Nous avons pensé que si le niobium était à l'état 5+, l'oxydation du mélange laisserait intact ce composé le niobium s'oxydant seul. L'oxydation à 700° confirme cette hypothèse ; le diagramme de rayon X effectué après oxydation montre que ce corps n'est pas oxydable et qu'il est apparu du Nb_2O_5 . Le résidu de l'oxydation est blanc ce qui indique que tout le niobium est à l'état 5+.

L'ensemble des raies appartenant à ce corps a été facilement indexé dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille est égal à $10,37 \text{ \AA}$.

Nous avons alors remarqué que dans le système $Ta_2O_5 - CaO$, le tantalate $Ca_2Ta_2O_7$ cristallise dans le système cubique type pyrochlore avec $a = 10,38 \text{ \AA}$ (36). Nous en avons déduit que l'on obtient dans ces conditions le niobate $Ca_2Nb_2O_7$ sous une forme cubique isotype du tantalate et ne semblant pas avoir été signalée à ce jour.

La formule générale des composés du type pyrochlore est $A_2B_2O_7$. On sait que le pyrochlore est une espèce minérale de composition $(Na,Ca)(Nb,Ta)O_6F$ dans lequel Na et Ca sont les ions A et Nb et Ta les ions B. Des mises au point intéressantes sur cette structure ont paru récemment (131) (132) (133). Cette structure peut être considérée comme une surstructure d'un réseau type fluorine déficitaire. Ce déficit est provoqué d'une part par un ordre dans le squelette anionique entre les ions O^{2-} et les lacunes et d'autre part par un ordre entre les cations A et B dans les sites cationiques. Les cations A et B restent donc en position cubique à faces centrées mais comme leur répartition est ordonnée il faut doubler la maille. Le réarrangement du réseau des anions est tel que les cations les plus petits B se trouvent au centre d'octaèdres et les plus gros A au centre de bipyramides à base hexagonale. Les conditions sont que le rayon ionique de B soit compris entre 0,6 et 0,7 $\text{\AA}$ (ici $Nb^{5+} = 0,69 \text{ \AA}$) et le rayon ionique de A soit compris entre 0,9 et 1,2 $\text{\AA}$ (ici $Ca^{2+} = 0,99 \text{ \AA}$) d'après Aleshin et Roy (134). Il résulte de ces considérations que la maille dans cette structure a une longueur voisine de 10,5 $\text{\AA}$ et qu'elle contient 8 molécules.

Le groupe d'espace est celui de la fluorine : $Fd3m$. Seules les réflexions pour lesquelles h k l sont de même

TABLEAU XII

Diagramme de poudre de $\text{Ce}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ cubique ($a = 10,37 \text{ \AA}$).

h	k	l	d obs.	d calc.	I
1	1	1	5,996	5,986	F
3	1	1	3,127	3,126	M
2	2	2	2,995	2,993	TF
4	0	0	2,594	2,592	M
5	1	1	1,995	1,995	f
4	4	0	1,833	1,833	F
5	3	1	1,752	1,752	tf
5	3	3	1,560	1,581	tf
6	2	2	1,562	1,563	F
4	4	4	1,496	1,496	f
7	1	1	1,452	1,452	tf
5	5	3	1,350	1,350	f
8	0	0	1,295	1,296	f
7	3	3	1,267	1,266	M
6	6	2	1,188	1,189	M
8	4	0	1,159	1,159	M

TABL. 2 AfI (suite)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
9	1	1	1,138	1,138	tf
9	3	1	1,088	1,087	tf
8	4	4	1,059	1,059	M
10	0	2	1,017	1,017	tf
9	5	1	1,003	1,002	tf
10	2	2	0,998	0,998	M
9	5	3	0,966	0,967	M

parité ne sont pas éteintes ;

$$h + k , k + l , l + h = 2n \quad (135).$$

De plus il existe deux règles d'extinction spécifique de la structure pyrochlore dues à la répartition des atomes dans la maille. Les ions O n'interviendront que dans les plans où :

$$h + k + l = 2n + 1 \text{ ou } 4n.$$

Les cations Nb et Ca n'interviendront que dans les plans où :

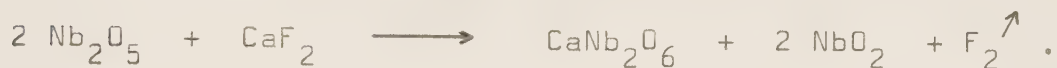
$$\begin{aligned} h &= 2n + 1 = 4n + 2 = 4n \\ k &= 2n + 1 = 4n + 2 = 4n \\ l &= 2n + 1 = 4n + 2 = 4n. \end{aligned}$$

Le tableau XII montre que pour cette troisième forme cristalline de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aucun des résultats obtenus n'est en contradiction avec ces conditions.

3^e. - Interprétation des résultats.

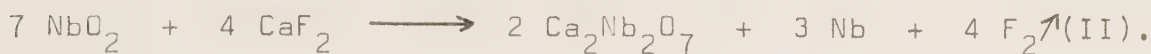
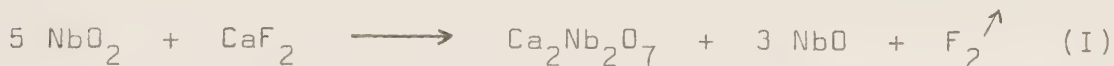
a) Avec Nb_2O_5 . - Le fluorure de calcium réduit une partie de l'oxyde de niobium, l'autre partie se combinant à la chaux formée pour donner un niobate. La quantité de Nb_2O_5 réduit dépend du rapport $\text{CaF}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Dans le domaine exploré la réduction de Nb_2O_5 ne va que jusqu'à NbO_2 .

A 1250° avec $\text{CaF}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0,5$ la réaction est :



Cependant il est probable qu'avec un excès de fluorure on puisse arriver au niobium métal tout au moins aux températures élevées : CaF_2 pouvant réagir sur NbO_2 comme on va le voir.

b) Avec NbO_2 . - On a vu qu'à 1250° on obtient un mélange de NbO , de Nb et de $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. En effet suivant les quantités de CaF_2 présentes on peut avoir les réactions :



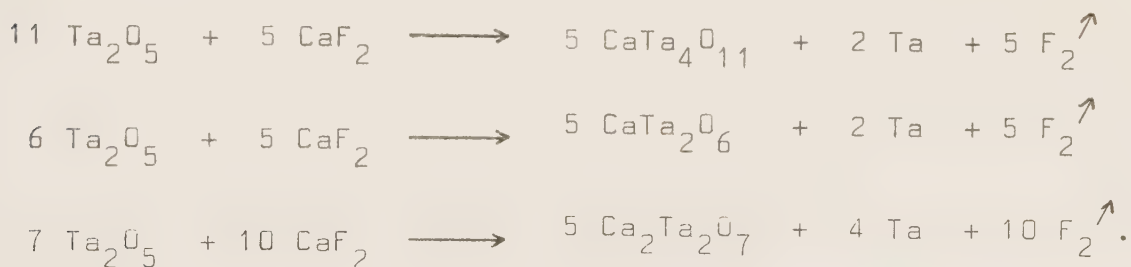
A 1350° le stade final de la réduction est atteint suivant la réaction (II), l'excès de NbO_2 ou de CaF_2 se retrouvant en fin de réaction. La formation de niobate ne peut s'expliquer que si une dismutation de NbO_2 se fait en même temps que la réduction.

L'emploi de NbO_2 conduit toujours à la formation du niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ cubique. Les stabilités des divers niobates n'étant pas connues et de plus les transformations cristallines des diverses formes de ces niobates n'ayant pas été étudiées nous ne pouvons pas fournir d'explications sur ce phénomène.

§5.- Réactions entre l'oxyde de tantale Ta_2O_5 et le fluorure de calcium.

L'oxyde de tantale ne commence à réagir qu'au-dessus de 1000° . Les rapports $\text{CaF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ des compositions des mélanges étudiés étaient égaux à 0,5, 1 et 2. Nos essais ont été faits à 1250° et 1350° . Les résultats sont les mêmes, la réaction étant seulement plus rapide à 1350° . A la différence de l'oxyde on ne voit pas apparaître les oxydes intermédiaires TaO_2 et TaO . On aboutit directement au tantale métal.

On observe pour le rapport 0,5 la formation de $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$. Pour le rapport 1 le tantalate CaTa_2O_6 se forme préférentiellement. Enfin si le rapport est égal à 2, seul le tantalate $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ existe. Les réactions peuvent s'écrire :



Le tableau XIII montre les différentes phases en présence pour les différents rapports $\text{CaF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$.

TABLEAU VIII

Rapport $\text{CaF}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$	CaTa_2O_6	$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$
0,5	TF	f	O
1	f	TF	tf
2	O	O	TF

A cette température c'est la forme orthorhombique de CaTa_2O_6 que l'on obtient.

$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ est cubique, du type pyrochlore.

Il faut signaler que nous avons observé quelques très faibles raies que nous n'avons pas pu interpréter. Il semble qu'il s'agisse de raies appartenant à des sous-oxydes de tantale tel que TaO_y (138) (139).

CHAPITRE III

REACTIONS AVEC LES OXYDES DE LA COLONNE VI A

Un rappel bibliographique détaillé sur les différents oxydes des métaux de cette colonne est nécessaire pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

§1.- Rappel bibliographique sur les oxydes du chrome, du molybdène et du tungstène.

1°.- Oxydes de chrome.

a) Oxyde de chrome (VI).- L'anhydride chromique fond à 198° et commence à se décomposer peu au-dessus. Il est orthorhombique (40).

b) Oxydes de composition comprise entre CrO_3 et Cr_2O_3 .
Il existe de nombreux produits qui se forment par décomposition thermique de CrO_3 . A la pression atmosphérique il se forme deux phases complexes : $\text{CrO}_{5,23}$ que Michel et Lorthioir (141) considèrent comme un bichromate de chrome (III) et $\text{CrO}_{4,87}$. Sous pression d'oxygène on peut obtenir en particulier

CrO_2 et Cr_5O_{12} (142). Une mise au point récente sur l'ensemble de la question a été faite par Whilhelmi (145).

L'oxyde CrO_2 n'est pas stable thermiquement. Il se décompose dès 300° en Cr_2O_3 et oxygène (143) (144). Il est quadratique (140).

c) L'oxyde de chrome (III) est hexagonal (41). C'est le seul oxyde de chrome stable au-dessus de 600° sous la pression atmosphérique.

2°.- Oxydes de molybdène.

De nombreux éclaircissements sur cette question complexe ont été apportés par Magnéli et ses collaborateurs. Nous allons examiner les différents oxydes dans l'ordre des teneurs décroissantes en oxygène.

a) L'oxyde de molybdène (VI) MoO_3 est orthorhombique (42) Il commence à se sublimer dès 650° .

b) Oxydes de composition intermédiaire entre MoO_3 et MoO_2

$\text{MoO}_{2,888}$.- On connaît Mo_9O_{26} (42) (146) qui existe sous deux formes cristallines. L'une triclinique : phase γ (147) est stable entre 600 et 750° . Pour des raisons structurales il faut considérer cette phase avec la formule $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ (148). L'autre stable au-dessus de 750° est monoclinique (42) (156), c'est la phase β' .

$\text{MoO}_{2,875}$.- C'est l'oxyde Mo_8O_{23} : phase β (146) (42) (147), stable entre 650 et 780° . Il est monoclinique.

Ces oxydes sont les premiers termes d'une série $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ (149)

$\text{MoO}_{2,800}$. - C'est l'oxyde Mo_5O_{14} ou phase θ (147) (148) tétragonal, stable en-dessous de 550° .

$\text{MoO}_{2,764}$. - C'est l'oxyde $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ou phase χ (147) (148) (151) orthorhombique, stable en dessous de 600° .

$\text{MoO}_{2,750}$. - Suivant la température Mo_4O_{11} existe sous deux formes cristallines différentes : $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\gamma$, orthorhombique (42), stable entre 615 et 800° (152), et $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\eta$ (153) stable en-dessous de 615° (147) : il est monoclinique.

c) L'oxyde de molybdène (IV) MoO_2 monoclinique (42) est stable, en l'absence d'oxygène, à température élevée.

3°.- Oxydes de tungstène.

En dehors de l'anhydride tungstique WO_3 , qui est monoclinique (42) jusqu'à 770° (154) et du bioxyde WO_2 , il n'existe que deux oxydes intermédiaires : $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ et $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Ces trois oxydes sont monocliniques (42).

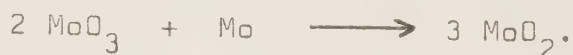
§2.- Préparation des oxydes.

1°.- Oxydes de chrome.

Les produits commerciaux ont été employés. L'anhydride chromique a été soigneusement desséché sous vide sur anhydride phosphorique. Le sesquioxyde a été calciné à 1000° . Le manque de moyens nécessaires à la préparation de CrO_2 (fortes pressions) ne nous a pas permis d'étudier les réactions avec cet oxyde.

2°.- Oxydes de molybdène.

L'anhydride molybdique employé est le produit de pureté analytique du commerce. L'oxyde MoO_2 a été préparé par réaction entre MoO_3 et le molybdène en tube de silice scellé sous vide, chauffé à 700° pendant 40 heures (42) :



On obtient une poudre brune légèrement violacée.

3°.- Oxydes de tungstène.

WO_3 commercial a été calciné à 800° dans l'air. L'oxyde $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ est préparé suivant Magnéli (42) :



en tube de silice scellé sous vide, à 1000° pendant 48 heures. On recueille des petits cristaux violets. L'oxyde WO_2 est obtenu de la même manière à 950° :



C'est une poudre brun-chocolat.

§3.- Essais de réaction entre le fluorure de calcium et les oxydes de chrome.

Le fluorure de calcium chauffé avec CrO_3 pendant 200 heures à 190° ne réagit pas avec ce dernier. Nous avons essayé d'obtenir une combinaison en opérant à 310° en tube

de "Pyrex" scellé sous vide. A cette température on obtient un corps noir dont le diagramme de rayons X a été identifié comme un mélange de bichromate de chrome $\text{CrO}_{5,25}$ (155) et d'un composé identique à l'oxyde β de Whilhelmi (145). Il n'y a pas de combinaison avec le fluorure de calcium.

Le sesquioxyde de chrome ne réagit pas non plus, même à la température de 1300° maintenue pendant 48 heures.

§4.- Réactions avec les oxydes de molybdène.

1°.- Anhydride molybdique.

Le domaine de température exploré va de 450 à 700° . La limite inférieure correspond au début de la réaction. La limite supérieure ne peut être dépassée en raison de la sublimation excessive de MoO_3 . Les durées de chauffage ont varié entre 6 et 65 heures. La composition des mélanges exprimée en rapport molaire $\text{CaF}_2/\text{MoO}_3$, s'est échelonnée de 0,16 à 1. Dans tous les cas la seule combinaison formée avec le calcium a été le molybdate CaMoO_4 . Le type de réaction est le même que celui observé dans les chapitres précédents :



La réduction ne va pas au-delà de l'oxyde MoO_2 . Pour un rapport égal à 1 l'oxyde MoO_2 apparaît dès 550° (temps de chauffage égal à 24 heures). Par contre même à 700° (temps de chauffage égal à 48 heures) avec un rapport égal à 0,16 l'oxyde MoO_2 n'apparaît pas. Entre ces deux limites de température et de composition s'étend tout un domaine où l'on observe des stades intermédiaires de la réduction de MoO_3 ,

en oxydes de composition comprise entre MoO_3 et MoO_2 . Les seuls oxydes $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ζ , Mo_8O_{23} β et Mo_4O_{11} γ ont été mis en évidence. Le tableau XIV montre les phases observées à 550° pour un rapport $\text{CaF}_2/\text{MoO}_3 = 0,5$ et une durée de chauffage de 48 heures.

En comparant les données fournies par Khilborg (147) et nos observations sur la formation des divers oxydes on peut faire les remarques suivantes :

- D'après Khilborg $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ ζ n'est obtenu qu'à partir de 600°. Dans nos expériences on aperçoit sa formation dès 530°.

- On n'observe pas la forme $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ β' celle-ci n'apparaissant qu'au-dessus de 750-780° d'après Khilborg.

- Mo_8O_{23} β n'est observé que dans les expériences effectuées au-dessus de 650° en accord avec la température donnée par Khilborg pour sa formation.

- Les stades de la réduction correspondant aux oxydes Mo_5O_{14} θ et $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ χ n'ont jamais été observés.

- Nous n'avons pu caractériser dans tous les cas que la forme γ de l'oxyde Mo_4O_{11} en accord avec certaines observations de Khilborg qui, tout en donnant 615° comme limite inférieure de formation, reconnaît avoir obtenu parfois cette forme cristalline dans certaines préparations dès 500°.

TABLEAU XIV

d obs.	I	$\text{Mo}_{16}^{052} \zeta$		$\text{Mo}_4^{011} \gamma$		CaMoO_4	
		d	I	d	I	d	I
12,28	f			12,3	30		
7,14	f	7,21	40				
4,75	M					4,76	28
4,52	tf			4,53	25		
4,20	f			4,24	45		
4,02	f	4,029	40				
4,00	F			4,00	100		
3,94	M			3,95	65		
3,76	F	3,762	15				
				3,75	95		
3,574	F	3,576	100				
3,482	F			3,48	85		
3,360	F	3,366	100				
3,260	M	3,269	60				
3,102	TF					3,10	100
3,078	M					3,07	55
2,862	tf					2,86	14
2,780	M			2,787	50		
2,720	M			2,722	60		
2,703	M			2,700	45		
2,663	M			2,665	70		
2,615	tf					2,61	16
2,600	f	2,603	40				

2°.- Bioxyde de molybdène.

A 700° comme nous venons de le voir la réduction de MoO_3 par CaF_2 ne dépasse pas le stade de l'oxyde MoO_2 .

En prenant des mélanges équimoléculaires de CaF_2 et de MoO_2 , la réaction débute aux environs de 1200°. Vers 1250° elle est complète en 48 heures. Par analogie avec l'oxyde de tungstène WO_2 et l'oxyde de niobium NbO_2 qui conduisent dans les mêmes conditions au métal et au sel de calcium de valence supérieure, on pouvait s'attendre à un résultat identique avec l'oxyde de molybdène. Il n'en est rien. En effet s'il y a bien formation de molybdène on observe aussi sur le diagramme de rayons X un ensemble de raies correspondant à une phase nouvelle.

L'étude systématique de la réaction effectuée avec des durées de chauffage égales à 48 heures pour différentes compositions ($\text{CaF}_2/\text{MoO}_2 = 0,33 - 0,50 - 1 - 2$ et 3) montre qu'en plus du molybdène et de la phase nouvelle il y a soit un excès de MoO_2 ou un excès de CaF_2 . La valeur du rapport pour que la réaction soit complète doit se situer un peu au-dessus de 1.

Nous avons tenté de préparer ce corps en vue d'en faire l'analyse. Un excès d'un des constituants de départ était nécessaire pour obtenir une réaction totale. L'oxyde de molybdène MoO_2 étant pratiquement impossible à éliminer, on a mis un excès de fluorure de calcium qui est soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud. La phase nouvelle étant peu attaquée par l'acide sulfurique le fluorure a été facilement éliminé. D'autre part le seul moyen d'enlever le molybdène présent était de l'attaquer par l'acide nitrique.

Malheureusement la phase nouvelle est aussi rapidement attaquée par cet acide. Nous avons pensé éliminer le molybdène par oxydation sélective à l'air entre 400 et 700° : les résultats ont été négatifs. Il a donc été impossible d'obtenir ce corps pur et de déterminer sa composition.

Les seules données que nous possédons sont :

- Dans ce composé le molybdène possède un état de valence inférieure puisqu'il s'oxyde rapidement à 650° en donnant du molybdate CaMoO_4 et de l'anhydride molybdique.

- Ce n'est pas un composé oxyfluoré : le dosage du fluor par pyrohydrolyse étant négatif.

- En l'absence d'air ce produit n'est pas décomposé à la température de 1500°.

- Le grand nombre de raies indique que la symétrie de son réseau cristallin doit être basse : nos tentatives pour indexer le diagramme de rayons X ont échoué. Le tableau XV donne les distances interréticulaires de ce composé.

C'est dans le but d'élucider la nature de cette phase que nous avons entrepris l'étude de diverses réactions faisant intervenir MoO_2 , Mo et CaO (Cf. Troisième partie). Comme on le verra nous n'avons jamais pu observer cette phase autrement qu'en employant le fluorure de calcium.

TABLEAU XV

Distances interréticulaires de la phase obtenue au cours
de la réaction $\text{CaF}_2 + \text{MoO}_3$.

d obs.	I	d obs.	I
6,59	TF	2,843	M
5,54	M	2,768	f
4,332	f	2,752	tf
3,831	tf	2,674	F
3,804	f	2,573	tf
3,458	f	2,498	F
3,424	tf	2,479	f
3,335	f	2,457	tf
3,272	tf	2,451	f
3,198	tf	2,434	f
3,191	tf	2,413	tf
3,114	F	2,405	M
2,995	M	2,392	F
2,899	f	2,321	F
2,877	F		

§5.- Réactions entre le fluorure de calcium et les oxydes de tungstène.

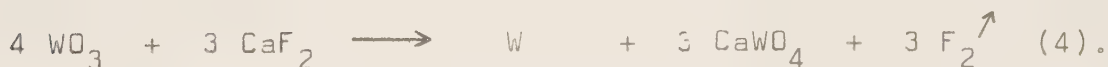
En chauffant des mélanges équimoléculaires d'anhydride tungstique et de fluorure de calcium pendant 48 heures on aperçoit dès 480° un bleuissement du mélange. Le diagramme de rayons X ne fait apparaître que les raies de WO_3 , de CaF_2 et les raies les plus fortes de $CaWO_4$.

Vers 580° apparaît une nouvelle phase identifiée comme étant $W_{20}O_{58}$ (42). Le diagramme montre encore les raies de WO_3 .

Dès 620° la phase $W_{18}O_{49}$ apparaît.

En élevant la température vers 680° on caractérise WO_2 puis à 900° on aboutit au tungstène métal.

Ces diverse réactions peuvent s'écrire :



Le domaine d'existence des réactions écrites ci-dessus est conditionné, indépendamment de la durée de chauffage par deux variables :

- La température. Pour une température donnée il y a toujours deux réactions qui se chevauchent. On observe un mélange de deux oxydes ou de l'oxyde WO_2 et du métal. Seule

la réaction (4) est totale à la température la plus haute:

- de 480 à 580°, l'anhydride tungstique commence à être réduit, il bleuit mais le diagramme de rayons X est le même les raies étant seulement élargies;

- de 580 à 620°, on obtient un mélange de WO_3 et de $W_{20}O_{58}$ dont le diagramme X est caractéristique;

- de 620 à 850°, la phase $W_{18}O_{49}$ coexiste avec $W_{20}O_{58}$ du côté des basses températures et avec WO_2 du côté des hautes températures (Tableau XVI);

- de 850 à 900°, on a un mélange de WO_2 et de tungstène;

- au-dessus de 900° on a le tungstène seul.

- La composition du mélange. Avec un excès de fluorure de calcium une réaction donnée commence à se produire à une température plus basse. C'est ainsi que pour un rapport CaF_2/WO_3 égal à 1 on voit apparaître WO_2 dès 700°. Inversement pour un rapport $CaF_2/WO_3 = 1/8$ à 820° la phase $W_{18}O_{49}$ prédomine encore dans le mélange.

Les résultats des réactions effectuées en employant directement soit $W_{18}O_{49}$ soit WO_2 sont identiques à ceux décrits ci-dessus.

TABLEAU XVI

d obs.	I	W ₁₈ O ₄₉		WO ₂		CaWO ₄	
		d		d	I	d	I
12,8	f	2,9	35				
6,27	tf	3,27	15				
4,77	F			4,78	15		
						4,76	53
4,43	tf	4,43	20				
3,79	TF	3,78	100				
3,74	M	3,73	50				
3,64	M	3,64	55				
3,46	TF			3,45	100		
		3,44	55				
3,41	M	3,41	40				
3,39	M	3,39	50				
3,17	f	3,17	30				
3,10						3,10	110
3,07	F					3,07	81
2,920	M	2,910	40				
2,844	f					2,84	14
2,825	f			2,828	20		
2,740	f	2,743	35				
2,650	M	2,654	35				
2,620	F					2,62	23
		2,620	50				
2,522	M	2,522	50				
2,448	M			2,446	45		
2,435	M			2,436	55		
2,425	f			2,428	20		

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

De l'ensemble des résultats obtenus au cours de l'étude de la réaction entre le fluorure de calcium et les oxydes en atmosphère d'argon sec, on peut tirer les conclusions suivantes.

- Le fluorure de calcium joue le rôle d'un réducteur. Dans le cas où l'oxyde employé est de valence supérieure le fluorure réduit une partie de celui-ci à l'état d'oxyde inférieur et même de métal. La chaux formée se combine alors à l'autre partie de l'oxyde pour former une combinaison dans laquelle le métal est toujours à la valence supérieure.

Si l'oxyde employé est à une valence inférieure on observe encore la réduction de l'oxyde (sauf peut-être avec l'oxyde de molybdène MoO_2). Dans la combinaison formée avec le calcium, le métal est à la valence supérieure : il faut donc admettre qu'en plus de la réduction par le fluorure de calcium il se produit une dismutation de l'oxyde.

- La réduction d'un oxyde donné en oxyde inférieur ou en métal dépend en partie du rapport molaire $\text{CaF}_2/\text{Oxyde}$ et principalement de la température à laquelle s'effectue la réaction.

- Dans tous les cas examinés nous n'avons pas rencontré de combinaison oxyfluorée. Le fluor produit au cours de la réduction est libéré à l'état élémentaire

Les résultats les plus intéressants ont été trouvés avec les oxydes de niobium et l'oxyde de molybdène MoO_2 .

- Avec les oxydes de niobium nous avons mis en évidence une nouvelle forme cristalline du niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ isotype du tantalate $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

- L'oxyde de molybdène MoO_2 forme par réaction avec le fluorure de calcium une combinaison nouvelle ne contenant pas de fluor, où le molybdène est probablement à un état de valence inférieure à (VI). Malheureusement l'impossibilité d'obtenir ce composé à l'état pur nous a empêché d'en faire l'identification.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES COMBINAISONS QUI SE FORMENT AVEC LA CHAUX ET LE BIOXYDE DE NIOBIUM OU LE BIOXYDE DE MOLYBDENE

L'origine de cette étude remonte au fait que, ainsi que nous l'avons vu dans la seconde partie, on obtient une combinaison inconnue au cours de la réaction $\text{CaF}_2 + \text{MoO}_2$. Nous avons alors cherché si on ne pouvait pas préparer ce composé d'une autre manière, ce qui nous aurait permis de l'identifier. Le peu de travaux existant dans la littérature sur les combinaisons entre MoO_2 et CaO nous a amené à en faire l'étude. Nous l'avons poursuivie avec l'étude des combinaisons qui pouvaient se former entre NbO_2 et CaO qui n'avaient pas fait à notre connaissance l'objet d'investigations.

Cette troisième comprendra donc deux chapitres :

- Etude des combinaisons entre NbO_2 et CaO .
 - Etude des combinaisons entre MoO_2 et CaO .
-

CHAPITRE I

ETUDE DES COMBINAISONS FORMEES ENTRE NbO_2 ET CaO .

Aucune donnée ne semble avoir été publiée concernant les combinaisons qui peuvent se former entre NbO_2 et CaO .

Nos expériences ont été effectuées sur des mélanges dont le rapport molaire CaO/NbO_2 était égal à 1 - 1,3 - 1,5 - 2 - 3 - 4 et 5, à des températures comprises entre 1200 et 1350° avec une durée de chauffage de 48 heures.

Pour un rapport égal à 1 le diagramme de rayons X du produit obtenu par chauffage à 1200° est assez complexe. Le dépouillement du cliché montre qu'il s'agit d'un mélange comprenant le niobate $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ sous la forme orthorhombique, le niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sous la forme nouvelle cubique que nous avons déjà indiqué, l'oxyde NbO et du niobium métallique.

A 1350° avec des rapports égaux à 1 - 1,3 et 1,5 on obtient seulement le niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et le niobium métal. Il reste de la chaux en excès. A cette température la réaction peut s'écrire :



Le mélange observé à 1200° est donc un stade intermédiaire de la réaction. Le niobate $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ formé au début réagissant à plus haute température sur NbO pour donner $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et le niobium :



Il faut donc admettre que dans les deux cas l'oxyde NbO_2 se dismute en présence de chaux pour donner un niobate où leniobium est à la valence (V) et du niobium métal.

Il semblait alors impossible d'obtenir une combinaison où le niobium soit à la valence (IV), par exemple CaNbO_3 . Or, en chauffant dans les mêmes conditions à 1200° un mélange dont le rapport molaire est égal à 2, le diagramme de rayons X du résidu n'a plus la même apparence. Il présente une grande analogie avec ceux de CaTiO_3 , CaZrO_3 et CaMoO_3 . Il reste de la chaux libre. La pesée avant et après élimination de la chaux par l'acide chlorhydrique dilué montre qu'une seule molécule de chaux s'est combinée :



La pesée avant et après oxydation dans l'air à 700° de la poudre bleu-noir obtenue montre aussi que ce composé répond bien à la formule CaNbO_3 .

Les expériences ayant été répétées plusieurs fois, il paraît certain que la stabilisation de la valence (IV) du niobium ne dépend que du rapport initial CaO/NbO_2 . Si celui-ci est inférieur à 2 il y a dismutation et apparition d'un ou

plusieurs niobates. S'il est au moins égal à 2 on obtient l'oxyde double CaNbO_3 et la chaux en excès reste à l'état libre, au moins à la température de 1200°. Ce phénomène qu'on observe aussi avec l'oxyde MoO_2 (Cf. chap. II) ne semble pas avoir été signalé. Dans l'état actuel de nos recherches nous ne pouvons pas donner d'explication valable.

L'OXYDE DOUBLE CaNbO_3

L'analogie étroite entre les spectres de diffraction de CaNbO_3 avec ceux de CaTiO_3 , CaZrO_3 et CaMoO_3 nous a amené à supposer que cet oxyde double était aussi du type pérovskite de formule générale $\text{MM}'\text{O}_3$, M étant un métal bivalent et M' un métal tétravalent. On sait que la maille idéale de la structure pérovskite est cubique. Les sommets du cube sont occupés par les ions bivalents M, le centre par un ion tétravalent M' et le centre des faces par les ions oxygène. Le paramètre d'une telle structure est de l'ordre de 4 Å. Théoriquement une relation simple existe entre les rayons ioniques R des atomes composant cette structure :

$$R_M + R_O = \frac{\sqrt{2}}{2} (R_{M'} + R_O)$$

D'après Goldschmidt ce type de structure est encore possible même en s'écartant légèrement de cette relation. On a alors :

$$R_M + R_O = t \frac{\sqrt{2}}{2} (R_{M'} + R_O)$$

Le facteur t est appelé le facteur de tolérance. Suivant la valeur de celui-ci on peut observer trois cas :

$0,83 < t < 1$: la structure est pérovskite idéale.

$0,77 < t < 0,83$: la structure est toujours pérovskite mais déformée.

$t < 0,77$: il n'y a plus de possibilité de structure pérovskite.

La déformation se traduit par le dédoublement des raies de la structure cubique. Il y a apparition de faibles raies de surstructure. Megaw (157) a montré que CaTiO_3 est orthorhombique avec :

$$a \approx a' \sqrt{2} \quad b \approx a' \sqrt{2} \quad c \approx 2 a' ,$$

a' étant le paramètre de la maille cubique.

Dans le cas présent si l'on prend pour rayons ioniques ceux calculés par Pauling :

$$\text{Ca}^{2+} = 0,99 \text{ \AA} \quad \text{Nb}^{4+} = 0,74 \text{ \AA} \quad \text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$$

on peut calculer à l'aide de la formule de Goldschmidt le facteur de tolérance pour CaNbO_3 . On trouve $t = 0,79$. La structure est donc bien du type pérovskite déformée.

L'oxyde double CaNbO_3 est orthorhombique et ses paramètres calculés à l'aide des distances interréticulaires rassemblées dans le tableau XVII sont :

$$a = 5,56 \text{ \AA} \quad b = 5,77 \text{ \AA} \quad c = 8,016 \text{ \AA} .$$

TABLEAU XVII

Diagramme de poudre de CaNbO_3

(Orthorhombique : $a = 5,56 \text{ \AA}$, $b = 5,77 \text{ \AA}$, $c = 8,016 \text{ \AA}$)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
0	1	1	4,690	4,683	f
1	0	1	4,574	4,566	f
0	0	2	4,012	4,010	F
1	1	1	3,585	3,581	f
0	2	0	2,886	2,885	M
1	1	2	2,832	2,833	TF
2	0	0	2,781	2,780	M
1	2	0	2,555	2,560	f
2	1	0	2,504	2,504	tf
1	2	1	2,435	2,439	f
2	1	1	2,389	2,390	f
0	2	2	2,340	2,341	f
1	1	3	2,220	2,223	f
1	2	2	2,157	2,158	f
0	0	4	} 2,003	2,005	F
2	2	0			

TABLEAU XVII (suite)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
0	2	3	1,960	1,961	tf
2	2	1	1,941	1,942	tf
1	2	3	1,849	1,849	tf
1	3	0	1,817	1,817	f
1	1	4	1,790	1,792	tf
1	3	1	1,773	1,773	f
1	3	2	1,655	1,655	M
0	2	4	1,644	1,646	M
2	0	4	1,625	1,625	f
3	1	2	1,615	1,615	F

LES OXYDES DOUBLES DE LA SERIE $\text{Ca}_n\text{Nb}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ ($n \leq 4$).

Lorsque le rapport $\text{CaO}/\text{NbO}_2 = 2$ et que la température est portée à 1350° on voit apparaître sur les diagrammes de rayons X en plus des raies correspondant à CaNbO_3 d'autres raies plus faibles. D'autre part les expériences effectuées avec des rapports égaux à 3 - 4 ou 5 montrent qu'il apparaît un ou plusieurs composés nouveaux. L'analogie entre ces diagrammes et ceux de $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ obtenus par Roth (158) au cours de l'étude du système $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ nous ont amené à supposer

que nous nous trouvions en présence de combinaisons similaires avec l'oxyde de niobium.

Tilloca et Perez y Jorba (16) trouvent aussi des combinaisons de ce genre au cours de l'étude des systèmes $BaO - TiO_2$ ou ZrO_2 et $SrO - TiO_2$ ou ZrO_2 . Ces auteurs admettent que les composés de la série $M_n M'_{n-1} O_{3n-2}$ ont une structure directement liée à la structure pérovskite. Si le composé $MM'O_3$ est de structure pérovskite déformée les composés des séries $M_n M'_{n-1} O_{3n-2}$ sont orthorhombiques. Ils possèdent des couches doubles ou triples de type pérovskite déformée, la symétrie étant imposée par celle du bloc $MM'O_3$. Plus n est grand plus l'écart à la symétrie idéale est important. De plus ces phases sont d'autant plus stables que n est grand.

Ces composés sont difficiles à obtenir à l'état pur. Le premier terme Ca_2TiO_4 ne semble pas exister (158) et Sr_2ZrO_4 est très instable (16). Les composés $Sr_3Zr_2O_4$ et $Sr_4Zr_3O_{10}$ sont stables respectivement entre 1330 et 1650° et au-dessus de 1680°. Ceci peut expliquer que dans le domaine de température exploré nous obtenions toujours des mélanges de $Ca_3Nb_2O_7$ et $Ca_4Nb_3O_{10}$. Il est possible cependant que le composé Ca_2NbO_4 existe aussi car certaines raies très faibles que nous observons n'appartiennent pas aux composés ci-dessus.

Nous avons indexé $Ca_3Nb_2O_7$ et $Ca_4Nb_3O_{10}$ dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille de $Ca_3Nb_2O_7$ sont :

$$a = 5,58 \text{ \AA} , \quad b = 5,64 \text{ \AA} , \quad c = 20,17 \text{ \AA} ;$$

TABLEAU XVIII

Diagramme de poudre de $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$

(Orthorhombique : $a = 5,58 \text{ \AA}$, $b = 5,64 \text{ \AA}$, $c = 20,17 \text{ \AA}$)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
0	0	2	9,85	10,08	f
0	0	4	4,98	5,04	tf
1	0	4	3,738	3,735	tf
0	0	6	3,363	3,361	tf
1	1	5	2,822	2,827	TF
2	0	0	2,785	2,790	M
0	0	8	2,515	2,521	f
1	1	7	2,330	2,332	tf
2	1	4	2,232	2,236	f
2	0	6	2,140	2,144	f
0	0	10	2,010	2,017	F

TABLEAU XIX

Diagramme de poudre de $\text{Ca}_4\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

(Orthorhombique : $a = 5,58 \text{ \AA}$, $b = 5,64 \text{ \AA}$, $c = 28,11 \text{ \AA}$)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
0	0	2	14,10	14,06	tf
1	0	3	4,852	4,840	tf
0	0	6	4,695	4,685	f
1	1	3	3,660	3,654	tf
1	1	6	3,022	3,028	f
0	0	10	2,822	2,811	TF
2	0	0	2,791	2,790	M
2	0	5	2,501	2,495	tf
1	2	0	2,426	2,428	tf
2	0	8	2,180	2,185	f
1	1	11	2,144	2,149	f
0	0	14	1,996	2,007	F

ceux de $\text{Ca}_4\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ sont :

$$a = 5,58 \text{ \AA} , \quad b = 5,64 \text{ \AA} , \quad c = 28,11 \text{ \AA} .$$

Les tableaux XIX et XX donnent les distances inter-réticulaires de ces deux composés. Pour obtenir des résultats plus précis il faudrait étudier la stabilité de ces différents composés au-dessus de 1350° , ce qui permettrait peut-être de les obtenir à l'état pur.

REMARQUE.

Essai de préparation de CaTaO_3 .

Bien que signalé par Gasperin (164) CaTaO_3 ne semble pas avoir été obtenu. Ce que Gasperin a crû être CaTaO_3 était en réalité CaTaO_6 (variété pérovskite) d'après Janhberg et coll. (38).

Nos essais de préparation de ce composé à partir d'un mélange en proportions convenables d'hémipentoxyde de tantale, de chaux et de tantale métallique ont échoué : on aboutit toujours au tantalate (V) cubique $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

CHAPITRE 11

ETUDE DES COMBINAISONS FORMEES ENTRE MoO_2 ET CaO

L'oxyde double de molybdène (IV) CaMoO_3 a été signalé par plusieurs auteurs.

Scholder (159) le prépare par réduction du molybdate de calcium à l'aide de l'hydrogène vers 700° . Brixner et Scholder (160) indiquent trois procédés généraux pour l'obtention des composés MMoO_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ et Ba).

- Réduction du molybdate correspondant par l'hydrogène.
- Réaction entre solides : Oxyde + MoO_2 en l'absence d'oxygène.
- Réaction entre le molybdate, le molybdène et MO :



Mac Carroll, Ward et Katz (162) emploient le deuxième procédé en opérant en tubes de silice scellés sous vide, chauffés à 1150° pendant 48 heures.

L'étude a été faite à partir de mélanges de chaux et de bioxyde de molybdène dont la composition molaire était égale à 0,66 - 1 - 2 - 3 et 4. Les températures ont varié entre 1000 et 1450° .

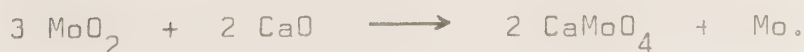
§1.- Réactions se produisant quand le rapport
 $\text{CaO}/\text{MoO}_2 = 0,66$.

A 1100° pendant 30 heures le même phénomène que celui déjà observé avec l'oxyde NbO_2 se produit : il se forme un mélange de molybdate de calcium et de molybdène métal. Il faut donc admettre que dans ce cas l'oxyde molybdène MoO_2 se dismute quand le rapport CaO/MoO_2 est inférieur à 1. La réaction se complique par le fait que CaMoO_4 peut réagir sur le molybdène. En effet si la réaction est effectuée à la température de 1250° le molybdène disparaît tandis qu'une phase nouvelle apparaît.

En faisant réagir directement à 1250° pendant 48 heures un mélange de CaMoO_4 et de molybdène de composition molaire $\text{CaMoO}_4/\text{Mo} = 1$ ou 2 on observe à chaque fois la formation de la phase nouvelle. Si le rapport est égal à 2 il reste un excès de molybdate de calcium, mais avec le rapport 1 il n'y a plus ni CaMoO_4 ni Mo. Il se forme un solide noir, duveteux, gras au toucher et très difficile à broyer. L'analyse conduit à admettre la formule CaMo_2O_4 . On serait donc en présence d'un oxyde double dans lequel le molybdène est à la valence III.

L'explication des observations faites au cours des deux expériences menées à 1100 et 1250° est alors très simple.

A 1100° la réaction de CaO avec MoO_2 s'écrit :



A 1250° il y a réaction entre les produits formés :



Ceci explique aussi que lorsque le rapport est égal à 0,66 le produit de la réaction à 1250° est un mélange de molybdate CaMoO_4 et d'oxyde double CaMo_2O_4 .

La dismutation de l'oxyde MoO_2 en présence de chaux lorsque le rapport CaO/MoO_2 est inférieur à 1 explique aussi pourquoi Mac Carroll, Ward et Katz (161) n'ont pu obtenir le composé $\text{Ca}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ alors qu'ils isolent sans difficulté $\text{Cd}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ bien que, comme le font remarquer ces auteurs, les rayons ioniques du calcium et du cadmium soient très voisins ($\text{Ca}^{2+} = 0,99 \text{ \AA}$ et $\text{Cd}^{2+} = 0,97 \text{ \AA}$).

L'OXYDE DOUBLE CaMo_2O_4 .

Nous avons obtenu ce composé de trois manières différentes :

- Réaction directe entre le molybdate de calcium et le molybdène :



- Suivant la réaction :



On élimine le molybdate de calcium formé par lavage du produit avec de l'acide chlorhydrique dilué.

- En ajoutant du molybdène au mélange précédent :



ce qui évite la formation de molybdate de calcium.

Toutes ces réactions s'effectuent vers 1250°. La durée de chauffage doit être au minimum de 30 heures.

Les courbes d'oxydation effectuées à la balance de Mac Bain montrent que CaMo_2O_4 commence à s'oxyder vers 360°. Il se forme un mélange de molybdate de calcium et d'anhydride molybdique :



Le gain de masse observé correspond à celui calculé à partir de l'équation ci-dessus.

La formule de ce composé permet de le rapprocher, du point de vue structural, du ferrite de calcium CaFe_2O_4 . On connaît toute une famille de composés isotypes de ce dernier tels CaIn_2O_4 et CaSc_2O_4 : ils sont tous orthorhombiques. Melle Queyroux (163) au cours de l'étude des systèmes chaux-oxydes des lanthanides isole le composé CaYb_2O_4 . Pour pouvoir interpréter toutes les interférences observées sur le diagramme de rayons X elle est amenée à supposer une déformation de la maille orthorhombique qui devient alors monoclinique. Les paramètres de ce composé sont :

$$a = 9,729 \text{ \AA} , \quad b = 3,322 \text{ \AA} , \quad c = 11,567 \text{ \AA} , \quad \beta = 89^\circ 48' ,$$

le rayon ionique de l'ytterbium 3^+ étant égal à $0,86 \text{ \AA}$.

TABLEAU XX

Diagramme de poudre de CaMo_2O_4

(Monoclinique : $a = 9,29 \text{ \AA}$, $b = 3,22 \text{ \AA}$, $c = 11,38 \text{ \AA}$, $\beta = 89^\circ 20'$)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
1	0	0	9,30	9,27	F
			8,93	—	M
0	0	2	5,70	5,68	TF
1	0	2	4,85	4,82	F
2	0	0	4,65	4,64	tf
0	0	3	3,803	3,793	M
0	1	1	3,09	3,103	tf
1	1	0	3,035	3,041	f
2	0	$\bar{3}$	2,945	2,945	f
2	0	3	2,917	2,917	tf
0	0	4	2,849	2,843	M
			2,759	—	f
3	0	2	2,710	2,703	M
1	1	$\bar{2}$	2,676	2,683	tf
1	1	2		2,674	
2	1	0	2,649	2,645	tf

TABLEAU XX (suite)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
2	0	4	2,440	2,435	F
2	0	4	2,413	2,411	tf
3	0	3		2,410	
3	0	3	2,390	2,381	tf
1	1	3	2,370	2,371	f
1	1	3		2,367	
4	0	0	2,324	2,324	f
0	0	5	2,279	2,276	tf
4	0	1	2,240	2,239	f
3	1	1	2,180	2,177	M
3	1	1		2,172	
2	1	3	2,152	2,156	M
4	0	2		2,152	
4	0	2	2,137	2,137	M

Nous n'avons pas trouvé de valeur correcte du rayon ionique du molybdène 3^+ , celle donnée par Rabinowitsch et Thilo (165) ($\text{Mo}^{3+} = 0,93 \text{ \AA}$) étant manifestement trop élevée. On peut supposer que celui-ci est voisin de celui de l'ytterbium car $\text{Mo}^{4+} = 0,70 \text{ \AA}$ et $\text{Mo}^+ = 0,93 \text{ \AA}$, d'après Pauling.

CaMo_2O_4 pourrait donc être isotype de CaYb_2O_4 . Les essais pour indexer CaMo_2O_4 par isotypie montre que, à part deux interférences non identifiées, cela est possible. Les paramètres trouvés pour la maille de CaMo_2O_4 sont :

$$a = 9,29 \text{ \AA} , \quad b = 5,22 \text{ \AA} , \quad c = 11,38 \text{ \AA} , \quad \beta = 89^\circ 20'.$$

Le tableau XX rassemble les distances interréticulaires de ce composé. Compte tenu des interférences non identifiées il est possible que CaMo_2O_4 ait une structure légèrement différente de CaYb_2O_4 , ce qui le rapprocherait peut-être de CaDy_2O_4 dont la structure n'a pas pu être déterminée par Queyroux. Il serait intéressant de pouvoir reprendre l'étude cristallographique de l'ensemble de ces trois combinaisons.

§2.- Combinaison obtenue pour le rapport $\text{CaO}/\text{MoO}_2=1$.

Quelle que soit la température entre 1000 et 1450° le seul composé observé est CaMoO_3 .

L'OXYDE DOUBLE CaMoO_3 .

La structure de composé est aussi du type pérovskite déformée. En effet si l'on considère le facteur de tolérance t calculé à partir de la formule de Goldschmidt (Cf. Chapitre précédent) et en prenant le rayon ionique du molybdène 4^+ égal à $0,70 \text{ \AA}$ on obtient la valeur $t = 0,80 \text{ \AA}$. Les seules données cristallographiques publiées sont celles de Mac Carroll Ward et Katz qui indiquent pour ce corps soit une maille monoclinique.

Table XVI

Diagramme de poudre de CaMoO_3

(Orthorhombique : $a = 5,45 \text{ \AA}$, $b = 5,59 \text{ \AA}$, $c = 7,80 \text{ \AA}$)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
0	0	2	3,906	3,899	F
1	1	1	3,498	3,490	f
0	2	0	2,796	2,795	M
1	1	2	2,760	2,758	TF
2	0	0	2,725	2,726	M
0	2	1	2,637	2,634	M
1	2	1	2,486	2,487	tf
2	1	0	2,450	2,449	tf
1	2	1	2,369	2,370	tf
2	1	1	2,339	2,337	tf
0	2	2	2,26	2,270	tf
2	0	2	2,230	2,233	f
1	1	3	2,160	2,163	tf
1	2	2	2,095	2,097	tf
2	1	2	2,072	2,074	tf
0	0	4	1,950	1,950	M

TABLEAU X (suite)

h	k	l	d exp.	d calc.	I
2	2	0	1,944	1,947	M
0	2	2	1,914	1,903	tf
2	2	1	1,889	1,893	tf
1	3	0	1,759	1,762	f
1	1	4	1,744	1,745	M
3	1	0	1,725	1,728	f
1	3	1	1,717	1,720	f
1	3	2	1,604	1,607	M
0	2	4	1,599	1,599	M
2	0	4	1,588	1,585	f

$$a = 7,80 \text{ \AA} \quad b = 7,77 \text{ \AA} \quad \beta = 91^{\circ}23' \quad (162)$$

soit une maille orthorhombique :

$$a = 4,7 \text{ \AA} \quad b = 5,18 \text{ \AA} \quad c = 7,80 \text{ \AA} \quad (161);$$

ils n'indiquent pas les distances interréticulaires de ce composé.

Nos mesures ont été effectuées sur des produits préparés à des températures comprises entre 1000 et 1450°. Les diagrammes sont identiques. Les paramètres trouvés sont très

peu différents de ceux calculés par Mac Carroll, Ward et Katz :

$$a = 5,45 \text{ \AA} , \quad b = 5,59 \text{ \AA} , \quad c = 7,80 \text{ \AA} .$$

Le tableau XXI indique les distances interréticulaires de cet oxyde double.

§3.- Combinaisons qui se forment lorsque le rapport $\text{CaO/MoO}_2 = 2, 3$ ou 4 .

Lorsque le rapport CaO/MoO_2 est supérieur à 1 les produits obtenus présentent des diagrammes de rayons X différents de CaMoO_3 . Ils ont certaines analogies avec ceux obtenus pour les combinaisons de la série $\text{Ca}_n\text{Nb}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$.

LES OXYDES DOUBLES DE LA SERIE $\text{Ca}_n\text{Mo}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ ($n \leq 4$).

On obtient toujours dans le domaine de température considéré un mélange des divers oxydes doubles. L'impossibilité de les obtenir purs ne nous a pas permis d'interpréter l'ensemble des distances interréticulaires observées. Nous avons seulement indexé les interférences dues à $\text{Ca}_4\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ qui est orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 5,57 \text{ \AA} , \quad b = 5,59 \text{ \AA} , \quad c = 27,91 \text{ \AA} .$$

Le tableau XXII montre les résultats obtenus.

L'oxydation de ces produits donne un mélange de molybdate de calcium et de chaux :

TABLEAU XXII

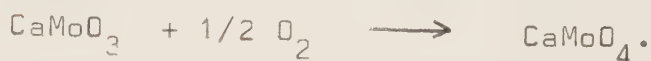
Diagramme de poudre de $\text{Ca}_4\text{Mo}_3\text{O}_{10}$

(Orthorhombique : $a = 5,57 \text{ \AA}$, $b = 5,59 \text{ \AA}$, $c = 27,91 \text{ \AA}$)

h	k	l	d obs.	d calc.	I
0	0	4	6,97	6,97	F
0	0	6	4,668	4,651	f
1	1	1	3,930	3,903	M
1	1	7	2,811	2,803	TF
0	0	10	2,784	2,791	F
2	0	0		2,784	
2	0	5	2,489	2,490	tf
1	1	9	2,433	2,437	f
1	2	3	2,40	2,410	tf
2	0	8	2,185	2,195	tf
1	1	11	2,136	2,132	tf
0	0	14	1,994	1,993	M
2	0	10	1,973	1,971	M



alors que CaMoO_3 ne donne que CaMoO_4 :



L'oxydation de CaMoO_3 en ascension linéaire de 150° par heure débute vers 350° et elle est complète à 600°. Par contre, ces homologues supérieurs sont très difficiles à oxyder complètement : l'oxydation débute seulement vers 420° et se ralentit très vite; elle n'est pas encore terminée à 1100°. L'allure des isothermes ainsi que les observations à la loupe binoculaire de grains partiellement oxydés montrent qu'il se forme autour de chaque grain une couche protectrice. Celle-ci ne peut être due au molybdate de calcium puisque l'oxydation de CaMoO_3 où il ne se forme que du molybdate est beaucoup plus rapide. On en conclut que c'est la chaux formée qui est responsable de ce phénomène.

REMARQUE

Composés se formant par réaction entre WO_2 et CaO .

Brixner et Scholder (160) et Mac Carroll, Ward et Katz (161) observent l'impossibilité de préparer $CaWO_3$: ils obtiennent toujours un mélange de tungstate de calcium et de tungstène :



Nos expériences confirment ces résultats. On retrouve donc le même phénomène de dismutation de l'oxyde déjà rencontré avec NbO_2 et MoO_2 quand le rapport $CaO/Oxyde$ est petit. Dans le cas de l'oxyde de tungstène il se produit quel que soit la valeur du rapport.

D'autre part les essais de réaction entre le tungstate de calcium et le tungstène ont été négatifs : il n'y a aucun indice de la formation d'un composé analogue à celui obtenu avec Mo et $CaMoO_4$ même à la température de 1450° maintenue pendant 48 heures.

CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

Il y a une grande analogie entre les réactions de CaO avec NbO_2 et MoO_2 .

1) Pour un rapport $\text{CaO}/\text{NbO}_2 = 2$ ou $\text{CaO}/\text{MoO}_2 = 1$ on observe une dismutation de l'oxyde pour donner d'une part le métal et d'autre part le niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ cubique ou le molybdate CaMoO_4 .

La réaction avec l'oxyde de molybdène est compliquée par le fait que le molybdate CaMoO_4 peut réagir sur le molybdène pour donner le composé nouveau CaMo_2O_4 du molybdène (III).

2) Si le rapport $\text{CaO}/\text{NbO}_2 = 2$ ou $\text{CaO}/\text{MoO}_2 = 1$, on obtient les oxydes doubles de valence (IV): CaNbO_3 , jamais signalé, ou CaMoO_3 , tous deux isotypes de CaTiO_3 .

3) Pour des rapports supérieurs à 2 il se forme des composés appartenant aux séries $\text{Ca}_n\text{Nb}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ ou $\text{Ca}_n\text{Mo}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$ homologues de ceux déjà trouvés avec les oxydes de zirconium et de titane.

L'analogie structurale de ces composés est basée sur le fait que les rayons ioniques de Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{4+} et Mo^{4+} sont peu différents et ont une valeur telle que les structures sont du type pérovskite déformée.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le but initial de ce travail était d'étudier les meilleures conditions de séparation du fluor dans des produits minéraux par la méthode dite de "pyrohydrolyse". On sait que l'addition de certains oxydes accélère la libération quantitative du fluor.

Après avoir étudié le comportement du fluorure de calcium avec les oxydes correspondant à la valence supérieure des métaux des colonnes IV, V et VI A en présence de vapeur d'eau, nous avons été conduit à examiner les réactions de ce fluorure avec tous les oxydes des mêmes colonnes sous atmosphère d'argon sec. Certains résultats obtenus au cours de cette étude nous ont amené à examiner particulièrement les phases qui se forment entre CaO et NbO_2 ou MoO_2 .

Ce travail est donc divisé en trois parties.

I

Les courbes de dégagement du fluor ont été tracées en fonction de la nature de l'oxyde, de la température et de la composition du mélange.

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que les oxydes de molybdène MoO_3 et de tungstène WO_3 sont les plus intéressants du point de vue analytique. Ceci a été confirmé par le calcul des variations d'enthalpie libre des réactions avec les divers oxydes.

Certaines irrégularités entre les vitesses de réaction avec les oxydes de la colonne IV A peuvent être expliquées par la formation autour de chaque grain d'une couche plus ou moins imperméable du produit formé.

II

En opérant sous atmosphère d'argon sec les réactions entre solides avec le fluorure de calcium et les oxydes des mêmes colonnes sont très différentes des précédentes.

Dans tous les cas examinés le fluorure de calcium joue le rôle d'un réducteur. Il y a réduction d'une partie de l'oxyde en oxydes inférieurs ou même en métal; l'autre partie se combine à la chaux formée pour donner une ou plusieurs combinaisons où le métal est à la valence supérieure. Cependant l'oxyde MoO_2 doit faire exception. Il faut donc admettre que dans le cas où l'on emploie un oxyde de valence inférieure il se produit une dismutation de l'oxyde en plus de la réduction.

A.- Parmi les oxydes de la colonne IV A l'oxyde TiO_2 est le seul à réagir. Il est réduit seulement jusqu'à Ti_3O_5 .

- L'hémipentoxyde Nb_2O_5 peut être réduit jusqu'au métal après passage par NbO_2 et NbO . Par contre Ta_2O_5 est réduit directement en métal.

- L'oxyde MoO_3 n'est réduit que jusqu'à MoO_2 , sa facile volatilisation empêchant d'opérer à trop haute température. La réduction de MoO_2 conduit au métal.

- La réduction de WO_3 après passage par $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ et WO_2 aboutit aussi au métal.

B.- Au cours de cette étude nous avons mis en évidence une nouvelle forme cristalline du niobate $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Elle est cubique du type pyrochlore avec $a = 10,37 \text{ \AA}$ et isotype du tantalate $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

- Au cours de la réaction entre MoO_2 et CaF_2 il se forme une nouvelle phase qui n'a pu être identifiée faute de pouvoir l'isoler.

- Dans tous les cas aucune combinaison oxyfluorée n'a été isolée, le fluor s'éliminant à l'état élémentaire.

III

A.- Le bioxyde de niobium et la chaux réagissent ensemble de manière différente suivant le rapport initial CaO/NbO_2 .

- Si celui-ci est inférieur à 2 il y a dismutation de l'oxyde et formation de NbO ou Nb et d'un ou plusieurs niobate.

- Si celui-ci est égal à 2 il se forme l'oxyde double CaNbO_3 jamais signalé, isotype de CaTiO_3 . Il est orthorhombique :

$$a = 5,56 \text{ \AA} , \quad b = 5,77 \text{ \AA} , \quad c = 8,016 \text{ \AA} .$$

- Pour des rapports supérieurs il apparaît les composés isotypes de ceux obtenus avec TiO_2 et ZrO_2 et répondant à la formule générale $\text{Ca}_n\text{Nb}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$. Ils sont aussi orthorhombiques.

B.- Les réactions entre MoO_2 et CaO sont du même type

- Si le rapport CaO/MoO_2 est inférieur à 1 il y a aussidismutation de l'oxyde et il se forme du molybdate de calcium CaMoO_4 et du molybdène. La réaction est compliquée par le fait que CaMoO_4 et Mo peuvent réagir ensemble pour former un composé encore inédit du molybdène (III) CaMo_2O_4 . Il est monoclinique :

$$a = 9,29 \text{ \AA} , \quad b = 3,22 \text{ \AA} , \quad c = 11,38 \text{ \AA} , \quad \beta = 89^\circ 20'.$$

.. Si le rapport est égal à 1 il y a formation de CaMoO_3 isotype de CaTiO_3 et CaNbO_3 .

- Pour des rapports supérieurs on met aussi en évidence la série de composés $\text{Ca}_n\text{Mo}_{n-1}\text{O}_{3n-2}$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 WILLARD et WINTER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1933, 5.
- 2 FREMY, Ann. Chim. Phys., 1856, (3) 47, p.5.
- 3 WHARF, CLINE et TEVEBAUGH, Anal. Chem., 1954, 26, p.342.
- 4 CLULEY, Glass Technology, 1961, 2, p.74.
- 5 ADAMS et WILLIAMS, J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, p.377.
- 6 LOREC, Chimie Analytique, 1967, 49, p.557.
- 7 POWEL et MENIS, Anal. Chem., 1958, 30, p.1546.
- 8 NARDOZZI et LEWIS, Anal. Chem., 1961, 33, p.1123.
- 9 CAILLET, Bull. Soc. Chim. France, 1967, p.4750.
- 10 SCHOMATE, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, p.310.
- 11 SWANSON et TATGE,
J. C. Fels. Reports. Nat. Bur. Stand., 1951.
- 12 HENDERSON et HIGBIE, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, p.
5878.
- 13 LEWIS, A.S.T.M. Diffraction data cards and alphabeti-
cal and grouped numerical index. Philadelphie.
- 14 GELLER, Anal. Chem., 1953, 25, p.1774.
- 15 PADUROV et SCHLUSTERIUS,
Ber. Deut. Keram. Ges., 1955, 32, p.292.

- 16 TILLOCA et PEREZ Y JORBA,
Rev. Haut. Temp. Refrac., 1964, 1, p.1331.
- 17 RUTMAN, TAKSIS et TOROPOV,
Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 1968, 4, p.2220.
- 18 HUND, Z. Phys. Chem., 1952, 199A, p.142.
- 19 CURTISS, DONEY et JOHNSON,
J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, p.458.
- 20 DELAMARRE et PEREZ Y JORBA,
Rev. Haut. Temp. Refrac., 1965, 2, p.315.
- 21 SWANSON et TATGE,
J. C. Fels. Reports, Nat. Bur. Stand., 1949.
- 22 NARAY et SZABO,
Publ. Univ. Tech. Sci. Budapest, 1947, 1, p.30.
- 23 National Bureau of Standards, Circ. 539, 1958, Vol. 8.
- 24 MOSER, Scheiw. Miner. Petro. Mit., 1965, 45, p.35.
- 25 TERAQ, Japan J. Appl. Phys., 1963, 2, p.156.
- 26 BRAUER, Z. Anorg. Allg. Chem., 1941, 248, p.1.
- 27 REISMANN et HOLTZBERG,
J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p. 4514.
- 28 LEHOVEC, J. Less Com. Metals, 1964, 7, p.397.
- 29 KELLEY, U. S. Bur. Mines, Bull. 1949 n° 476.
- 30 Handbook of Chemistry and Physics.1964.

- 31 ROWLAND, BRIGHT et JONGEJAN, Advance in X-Ray Analysis.
1958, vol.2, p.98. Proc. Conf. Appl. X-Ray Anal., Denver.
- 32 IBRAHIM, BRIGHT et ROWLAND,
J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, p.329.
- 33 JONGEJAN, J. Less Com. Metals, 1969, 19, p.193.
- 34 REEVE, J. Less Com. Metals. 1969, 17, p.215.
- 35 GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Minér., 1963, 86, p.115.
- 36 GASPERIN, Bull. Soc. Franç. Minér., 1960, 83, p.1.
- 37 JANHBERG, Acta Chem. Scand., 1963, 17, p.2548.
- 38 JANHBERG, ANDERSONN et MAGNELI,
Acta Chem. Scand., 1959, 13, p.1248.
- 39 BRAUNS, Die Mineralien der niederheinischen Vulkangebiete
1922. Stuttgart.
- 40 BYSTROM et WHILHELM, Acta Chem. Scand., 1950, 4, p.1131.
- 41 SWANSON, Nat. Bur. Stand., Circ. 539, 1955, vol.5.
- 42 MAGNELI, ANDERSONN, BLOMBERG et KHILBORG,
Anal. Chem., 1952, 24, p.1998.
- 43 MAGNELI, Univ. Uppsala. ASTM Diffraction data cards
Philadelphie.
- 44 National Bureau of Standards, Circ. 539, 1957, vol.7.
- 45 DUPUIS, Thèse doctorat ès sciences. Paris 1954.
- 46 National Bureau of Standards, Circ. 539, 1956, vol.6.

- 47 SCHUMACHER,
IX^{ème} Cong. Int. Quim. Pura Appl., Madrid. 1934, 2, p.483.
- 48 BAUR, Z. Phys. Chem., 1904, 48, p.483.
- 49 MALAPRADE, Ann. Chim., 1929, (10) 11, p.104.
- 50 L'VOVA et FEODOS'EV, Zh. Fiz. Khim., 1965, 39, p.2049.
- 51 DNEPROVA, REZUKHINA et GERASINOV,
Doklad. Akad. Nauk. SSSR, 1968, 178, p.435;
- 52 ROSSINI, WAGMANS, EVANS, LEVINE et JAFFEE,
Selected values of chemical thermodynamic properties.
Nat. Bur. Stand., 1952.
- 53 WICKS et BLOCK, U. S. Bur. Mines, Bull. 1963, n° 605.
- 54 STEINMETZ et ROTH, J. Less Com. Metals, 1968, 16, p.295.
- 55 FUCH, GARDNER et STEADMAN,
Canadian J. Chem., 1968, 46, p.3347.
- 56 VECHER et VECHER, Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, p.2103.
- 57 KELLEY, U. S. Bur. Mines, Bull., 1950, n° 477.
- 58 MASLOV, Zh. Obsch. Khim., 1959, 29, p.1413.
- 59 TODD, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, p.4115.
- 60 WAGMANS, EVANS, PARKER, NALOW, BAILEY et SCHUMM,
Selected values of chemical thermodynamic properties.
Nat. Bur. Stand., 1968, Technical note, n° 270-3.
- 61 KUBASCHEWSKI et CATTERALL,
Thermodynamics data of alloys. Pergamon. Londres. 1956.

- 62 KELLEY et MAH,
U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1959, n° 5490.
- 63 MAH, J. Phys. Chem., 1958, 62, p.124.
- 64 BEREZHNOI, Novopidi Akad. Nauk. Ukr. RSR, 1962, p.317.
- 65 HUMPHREY, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, p.978.
- 66 BREWER, Chem. Rev., 1953, 52, p.1.
- 67 USHAKOVA et SHURATOV, Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, p.200.
- 68 KING et COUGHLIN, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, p.2262.
- 69 KING et WELLER,
U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1960, n° 5571.
- 70 MEZAKI, TILLEUX, JAMBOIS et MARGRAVE,
3^{ème} Symp. Thermophysical properties. La Fayette. Indiana.
- 71 MOROZOVA et STOLYAROVA,
Zh. Obsch. Khim., 1960, 30, p. 3838.
- 72 KING, KHOELER et ADAMI,
U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1962, n° 6049.
- 73 KING et WELLER,
U. S. Bur. Mines., Rept. Invest., 1961, n° 5954.
- 74 KELLEY, U. S. Bur. Mines, Bull., 1934, n° 371.
- 75 KUBASCHEWSKI, Z. Metallk., 1950, 41, p.445.
- 76 ELLIOT et GLEISER,
Thermochemistry for steelmaking. Addison-Wesley. 1960.
- 77 COSGROVE et SNYDER, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, p.3102.

- 78 FRENKEL et RHEZUKHINA, Elektrokhiimiya, 1965, 1, p.1371.
- 79 ZHARKOVA et GERASINOV, Zh. Fiz. Khim., 1961, 35, p.1131.
- 80 YAKOLEVA et RHEZUKHINA, Zh. Fiz. Khim., 1960, 34, p.819.
- 81 LAZAREVA, KANTOR et KONDYBA,
Fiz. Metal. Metalloved., 1961, 65, p.628.
- 82 HOCH et JONHSTON, J. Phys. Chem., 1961, 65, p.855.
- 83 RHEZUKHINA,
Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 1966, 2, p.325.
- 84 VASIL'EVA et MUDRETSOVA, Zh. Fiz. Khim., 1968, 42, p.21.
- 85 KING et WELLER,
U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1961, n° 5791.
- 86 LYON et WESTRUM, J. Chem. Phys., 1968, 49, p.3374.
- 87 YANNAPOULOS, J. Phys. Chem., 1968, 72, p.3293.
- 88 DUNDON, J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, p.2662.
- 89 DAY et SHEPHERD, Amer. J. Sci., 1906, 22, p.271.
- 90 MESSIER, J. Amer. Ceram. Soc., 1965, 48, p.458.
- 91 MIKAILOV,
Izv. Vostochn. Fil. Akad. Nauk. SSSR, 1957, 9, p.64.
- 92 MIKAILOV et OZHIGOV, Soobshcheniya Dal'nevostochn. Filiala
un V. L. Komorova Akad. Nauk. SSSR, 1959, 10, p.11.
- 93 NADLER et FRITZSIMMONS,
J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, p.214.
- 94 ZAMBONINI, Z. Krist., 1923, 58, p.266.

- 95 DE BOERS et VAN DER KEE,
Z. Anorg. Allg. Chem., 1926, 155, p.355.
- 96 PARENTZKIN, Polytech. Inst. Brooklin.
ASTM Diffraction data cards. Philadelphie.
- 97 National Bureau of Standards, 1958, Rapport n° 6287, p21.
- 98 ANDERSONN, 16^{ème} Cong. Inter. Chim. Pure Appl., Paris.
1957, Sect. Chim. Min., p. 53.
- 99 ANDERSONN, Acta Chem. Scand., 1957, 11, p.1653.
- 100 ANDERSONN et JANHBERG, Arkiv Kemi, 1963, 21, p.413.
- 101 IWASAKI, BRIGHT et ROWLAND,
J. Less Com. Metals, 1969, 17, p.99.
- 102 BURSILL, Phil. Mag., 1969, 20, p.347.
- 103 BILLY, Ann. Chim., 1917, 16, p.9.
- 104 ERLICH, Z. Elektro., 1939, 45, p.369.
Z. Anorg. Allg. Chem., 1941, 247, p.53.
- 105 LECERF, Ann. Chim., 1917, 7, p.513.
- 106 DEADMORE et MACHIN,
Illinois State Geol. Surv., 1962, Circ. n° 329.
- 107 ERLICH et PIETSKA,
Z. Anorg. Allg. Chem., 1954, 275, p.211.
- 108 SIEGEL, Acta Cryst., 1956, 9, p.684.
- 109 SHAFER, SCHULTE et GRUEHN,
Angew. Chem., 1964, 3, p. 511.

- 110 SHAFER, GRUEHN et SCHULTE,
Angew. Chem., 1966, 15, p. 40.
- 111 GATEHOUSE et WADSLEY, Acta Cryst., 1964, 17, p. 1545.
- 112 ALLPRESS, SANDERS et WADSLEY,
Phys. Stat. Sol., 1968, 25, p.241.
- 113 NORIN, Acta Chem. Scand., 1963, 17, p. 1391.
- 114 NORIN, Naturwissenschaften, 1965, 52, p.300.
- 115 NORIN, Z. Anorg. Allg. Chem., 1969, 367, p.109.
- 116 ROTH, Naturwissenschaften, 1964, 51, p.262.
- 117 ROTH et WADSLEY, Acta Cryst., 1965, 18, p.724.
- 118 TERAU, Japan J. Appl. Phys., 1962, 3, p.565.
- 119 ANDERSONN et MAGNELI,
Acta Chem. Scand., 1957, 11, p. 1065.
- 120 STEEB, Z. Metallk., 1965, 56, p.531.
- 121 LANGERGREN et MAGNELI, Acta Chem. Scand., 1952, 6, p.444.
- 122 WASILEWSKI, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, p.1000.
- 123 SCHONBERG, Acta Chem. Scand., 1954, 8, p.240.
- 124 KRAMERS, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, p.590.
- 125 STEEB et REINER, J. Less Com. Metals, 1966, 9, p.181.
- 126 NIEBURF, J. Less Com. Metals, 1966, 10, p.312.
- 127 TERAU, Japan J. Appl. Phys., 1965, 4, p.8.
- 128 BRAUER, Naturwissenschaften, 1940, 23, p.30.
- 129 BRIXNER et BABCOCK, Mater. Res. Bull., 1968, 3, p.817.

- 130 PRINCE et WILKINS,
Min. Sci. Div. Rep. 63-64. Ottawa. 1964.
- 131 KNOP, BRISSE, CASTELLANI et SUTANO,
Canadian J. Chem., 1965, 43, p.2812.
- 132 SLEIGHT, Inorg. Chem., 1968, 7, p.1704.
- 133 LONGO, RACCAH et GOODENOUGH,
Mater. Res. Bull., 1969, 4, p.191.
- 134 ALESHIN et ROY, J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, p.18.
- 135 International Tables for X-ray cristallography.
Kynoch press. Birmingham. 1952.
- 136 SAKATA, Phys. Stat. Sol., 1967, 20, p. K155.
- 137 NADLER et KEMPTER, Anal. Chem., 1959, 31, p.1922.
- 138 BRAUER, MALLER et KHAUER,
J. Less Com. Metals, 1962, 4, p.533.
- 139 NORMAN, J. Less Com. Metals, 1962, 4, p.52.
- 140 THOMERS, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 77, p.547.
- 141 MICHEL et LORTHIOIR, Compt. Rend., 1964, 258, p.4560.
- 142 WHILHELM, Acta Chem. Scand., 1965, 19, p.165.
- 143 FUKAMAYA et SAITO, J. Amer. Ceram. Soc., 1968, 51, p.362.
- 144 DE VRIES, Mater. Res. Bull., 1967, 2, p.99.
- 145 WHILHELM, Acta Chem. Scand., 1968, 22, p.2565.
- 146 MAGNELI, Acta Chem. Scand., 1948, 2, p.501.
- 147 KHILBORG, Acta Chem. Scand., 1959, 13, p.954.

- 148 KHILBORG, Arkiv. Fysik., 1961, 21, p.443.
- 149 MAGNELI, Acta Cryst., 1953, 6, p.495.
- 150 KHILBORG, Acta Chem. Scand., 1960, 14, p.1612.
- 151 KHILBORG, Acta Chem. Scand., 1963, 17, p.1485.
- 152 MAGNELI, Acta Chem. Scand., 1948, 2, p.861.
- 153 KHILBORG et MAGNELI, Acta Chem. Scand., 1955, 9, p.471.
- 154 KHEL, J. Appl. Phys., 1952, 83, p.212.
- 155 LORTHIOIR, Thèse de docteur-ingénieur. Paris. 1965.
- 156 PHILLIPS,
Trans. Metall. Soc. AIME, 1965, 233, p. 1433.
- 157 MEGAW, Acta Cryst., 1954, 7, p.187.
- 158 ROTH, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1958, 61, p.437.
- 159 SCHOLDER, Angew. Chem., 1954, 66, p.467.
- 160 BRIXNER et SCHOLDER, Z. Naturfor., 1955, 108, p.178.
- 161 MAC CARROLL, WARD et KATZ,
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, p. 5410.
- 162 MAC CARROLL, WARD et KATZ,
J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p. 2909.
- 163 QUEYROUX, Rev. Haut. Temp. Refract., 1965, 2, p.307.
- 164 GASPERIN, Acta Cryst., 1958, 11, p.739.
- 165 RABINOWITSCH et THILO, Z. Phys. Chem., 1930, 6B, p.294.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

" Préparation et propriétés physiques des semi-conducteurs
du type $A^{II}B^{IV}C_2^V$ "

Vu et approuvé

Paris, le 13 Mai 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

